SUR

UN NOUVEAU MODE DE FORMATION

DE

L'ACIDE AZOTHYDRIQUE.

ETUDE DE QUELQUES AZOÏMIDES AROMATIQUES.

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE

L'université de Bâle

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

OSCAR MICHEL

DE MULHOUSE (ALSACE).

USTER-ZURICH.

IMPRIMERIE A. DIGGELMANN

1893.

SUR

UN NOUVEAU MODE DE FORMATION

DE

L'ACIDE AZOTHYDRIQUE.

ETUDE DE QUELQUES AZOÏMIDES AROMATIQUES.

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE

L'université de Bâle

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

OSCAR MICHEL

DE MULHOUSE (ALSACE).

USTER-ZURICH.

IMPRIMERIE A. DIGGELMANN

1893.

A

MA CHÈRE MÈRE

Témoignage

de profonde reconnaissance.

Le présent travail fut exécuté au laboratoire de l'Ecole de Chimie de Mulhouse (Alsace), sous la direction de Monsieur **E. Noelting.**

Qu'il me soit permis d'exprimer à cet endroit à mon cher maître ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères pour l'intérêt qu'il m'a toujours porté pendant l'exécution de ce travail, ainsi que durant tout le temps de mes études.

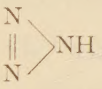
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0120

Introduction.

I. Synthèses de l'acide azothydrique.

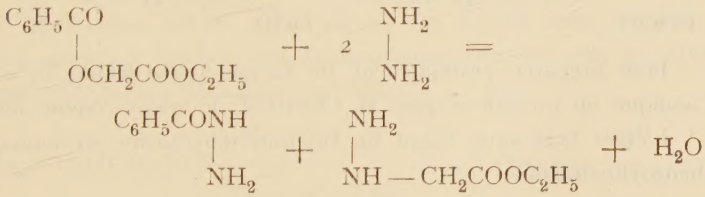
C'est aux belles recherches de M. Curtius que nous devons la découverte d'une nouvelle combinaison de l'azote avec l'hydrogène: l'acide azothydrique ou azoïmide



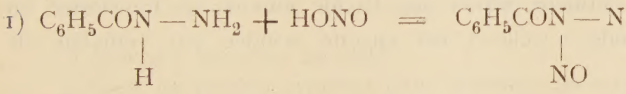
composé des plus intéressants, dont il a fait une étude détaillée.

Pour la préparation de ce corps il procède comme suit[1]):

Par action d'une molécule d'éther benzoylglycolique sur deux molécules d'hydrazine il se forme la benzoylhydrazine et l'éther de l'acide hydrazineacétique, d'après l'équation:



Le nitrite de sodium transforme la benzoylhydrazine en solution acétique en benzoylazoïmide. La réaction se passe en deux phases:



[1]) Curtius, Berichte 23, 3023.

2) $C_6H_5CO-N-NH_2$ (N, O) $=$ $C_6H_5CO-N\langle{}^{N}_{N}\rangle$ $+ H_2O$

Saponifié par un alcali, la benzoylazoïmide se scinde en acide benzoïque et en acide azothydrique:

$$C_6H_5CO-N\langle{}^{N}_{N}\rangle + 2\,NaOH =$$

$$C_6H_5COONa + Na-N\langle{}^{N}_{N}\rangle + H_2O$$

L'acide hydrazineacétique traité par l'acide nitreux donne d'une façon analogue l'acide azoïmidoacétique:

$$CH_2(NH-NH_2)(COOH) + HONO = CH_2(N=N-NH)(COOH) + 2\,H_2O$$

qui saponifié par un alcali fournit aussi l'acide azothydrique; la réaction doit sans doute se passer d'après l'équation suivante:

$$CH_2(N=N-NH)(COOH) + HOH = CH_2OH(COOH) + H-N\langle{}^{N}_{N}\rangle$$

Pour préparer pratiquement de l'acide azothydrique ou son sel sodique on procède d'après M. Curtius[1]) le mieux comme suit:

L'éther benzoïque réagit sur l'hydrate d'hydrazine en donnant la benzoylhydrazine:

$$C_6H_5COOR + N_2H_4 . H_2O = C_6H_5COON(H)-NH_2 + R-OH + H_2O$$

Cette dernière, traitée par l'acide nitreux se transforme en benzoylazoïmide. Celle-ci est ensuite scindée par l'éthylate de sodium:

---

[1]) Curtius, Berichte 24, 3341.

$$C_6H_5CO-N\begin{array}{l}N\\ \|\\ N\end{array} + C_2H_5ONa = C_6H_5COOC_2H_5 + Na-N\begin{array}{l}N\\ |\\ N\end{array}.$$

L'éther benzoïque se régénère par distillation.

Comme il ressort de recherches ultérieures de M. CURTIUS[1]), en dehors du mode de formation de l'acide azothydrique qui vient d'être étudié: Action des alcalis en solution alcoolique sur les nitrosohydrazines ou les azoïmides qui en dérivent par élimination d'eau, celui-ci peut encore être obtenu:

Par l'action des alcalis sur une nouvelle série de combinaisons organiques, qui contiennent trois atomes d'azote en chaîne ouverte sans embranchements, et qui peuvent être considérées comme dérivés d'une substance mère

$$NH_2-N=NH$$

qui serait le dérivé azoté correspondant au propylène:

$$CH_3-CH=CH_2.$$

Sous cette catégorie de composés, il faut classer le produit d'action de l'acide nitreux sur l'hippurylhydrazine:

$$C_6H_5CONHCH_2CON\begin{array}{l}H\\ \\ N=N-OH\end{array}$$ [2])

La diazohippurylhydrazine ne donne pas d'hippurylazoïmide par élimination d'eau. Mais si on la dissout dans l'alcool et qu'on sature la solution par l'ammoniaque gazeuse, elle se scinde nettement d'après l'équation suivante:

$$C_6H_5CONHCH_2CON\begin{array}{l}H\\ \\ N=N-OH\end{array} + 2NH_3 =$$

$$C_6H_5CONHCH_2CONH_2 + \begin{array}{l}N\\ \|\\ N\end{array}\!\!>\!N-NH_4 + H_2O$$

en donnant l'hippuramide et l'azoture d'ammonium. L'hippur-

[1]) CURTIUS, Berichte 24, 3341.

[2]) C'est un produit rentrant dans la même classe que la diazoguanidine qui a servi à la synthèse de M. THIELE, ainsi que nous le verrons plus loin.

amide peut être transformée à nouveau en hippurylhydrazine en la faisant bouillir avec de l'hydrate d'hydrazine:

$$C_6H_5CONHCH_2CONH_2 + \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2 + NH_3.$$

Le principe de la première méthode de M. CURTIUS, consistant à préparer une azoïmide substituée avec un radical suffisamment négatif pour permettre la scission par l'alcali, se retrouve dans la

Synthèse effectuée par M. M. Noelting et Grandmougin (Juillet 1891).

La diazobenzèneimide $C_6H_5N\begin{matrix} N \\ \diagup \\ \diagdown \\ N \end{matrix}$

peut être considérée comme l'éther phénylique de l'acide azothydrique. Mais aussi peu que le benzène chloré peut être scindé en phénol et acide chlorhydrique, une saponification de ce produit était peu probable et n'a pas lieu en effet, comme nous le verrons du reste plus loin. D'un autre côté, nous savons que la présence de groupes nitro dans le noyau du benzène chloré augmente la mobilité de l'atome de chlore. Il était donc à prévoir que les diazobenzèneimides nitrées se saponifieraient sous l'influence des alcalis, en phénols nitrés et acide azothydrique. Ces prévisions furent confirmées pour le cas de la binitrodiazobenzèneimide 1 . 2 . 4. La synthèse est d'autant plus intéressante qu'elle a donc été effectuée avec des composés connus depuis longtemps avant les travaux de M. CURTIUS.

Le travail qui suit est une étude détaillée de cette réaction.

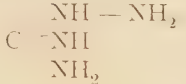
Synthèse de l'acide azothydrique par M. J. Thiele (Septembre 1891)[1]:

Par nitration des sels de la guanidine on obtient un produit qui doit être considéré comme la nitroguanidine:

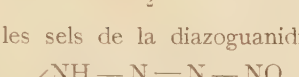
$$C\begin{matrix} \diagup NH - NO_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

[1]) Conférence faite à l'occasion de la 64me. réunion des naturalistes et médecins allemands à Halle s. S. (21—25 Septembre 1891). Chemiker Zeitung 1891. No. 78. Annales 270,1.

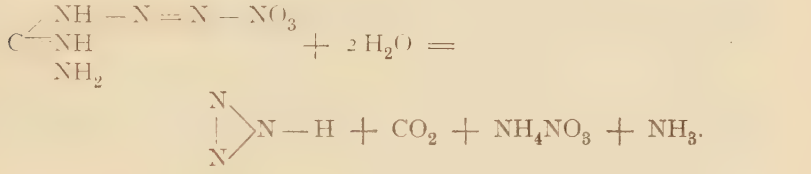
La poudre de zinc et l'acide acétique la réduisent en amidoguanidine : [1])



qui diazotée fournit les sels de la diazoguanidine, dont le nitrate :

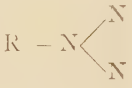


est très stable. Les alcalis le transforment nettement en acide azothydrique :

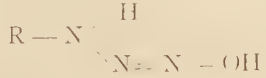


Ce mode de formation correspond à celui par décomposition de la nitrosohippurylhydrazine.

Toutes les synthèses que nous venons de citer reviennent à peu près toutes à la même chose : scission d'azoïmides substituées à radical négatif

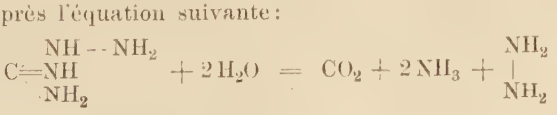


ou de produits que l'on peut considérer comme les hydrates d'azoïmides :



L'acide azothydrique qui rentre dans le domaine de la chimie minérale, n'avait été obtenu qu'indirectement par des composés organiques.

[1]) Les alcalis décomposent l'amidoguanidine ; la décomposition a lieu d'après l'équation suivante :



Par une synthèse très élégante, M. W. Wislicenus[1]) a réussi à préparer ce composé en partant de produits inorganiques (Juillet 1892). Elle repose sur l'action de l'ammoniaque sur le protoxyde d'azote:

$$NH_3 + N_2O = N_3H + H_2O$$

Cette réaction n'a lieu qu'en faisant rèagir le protoxyde d'azote sur l'amidure de sodium:

L'eau formée dans la réaction détruit une partie de l'amidure de sodium:

$$NaNH_2 + H_2O = NH_3 + NaOH$$

La réaction se passe donc en réalité d'après les proportions établies par l'équation suivante:

Telles sont les différentes synthèses de l'acide azothydrique, qui se sont suivies très rapidement.

Une des plus fertiles est incontestablement celle de M. M. Noelting et Grandmougin, car elle prend pour point de départ les azoïmides aromatiques, composés facilement accessibles, dont la préparation n'offre aucune difficulté. Ces deux auteurs s'étaient du reste bornés au cas de la binitrodiazobenzèneimide 1.2.4; il restait donc à étudier un grand nombre d'autres azoïmides, pour voir lesquelles seraient susceptibles de donner l'acide azothydrique, quel en serait le rendement et enfin pour spécifier les corps formés lors de la scission alcaline. Celle-ci est, comme nous le verrons par la suite, une réaction des plus compliquées.

---

[1]) Berichte, 25, 2084.

C'est de ce travail que nous nous sommes chargés et dont nous allons communiquer les résultats.[1])

Nous croyons cependant devoir faire auparavant quelques remarques sur les diazoïmides aromatiques.

II. Remarques générales sur les diazoïmides aromatiques.

Les diazoïmides ou azoïmides aromatiques contiennent le groupe azoïmide — N<N=N lié directement à un radical aromatique, comme dans la diazobenzèneimide: $C_6H_5N\langle{}^{N}_{N}\rangle$,

la diazotoluèneimide: $C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{N\langle{}^{N}_{N}\rangle}\rangle$

Une autre serie d'azoïmides, dans lesquelles le groupe azoïmide est lié à un radical acide, comme par exemple la benzoylazoïmide $C_6H_5CO - N\langle{}^{N}_{N}\rangle$ ont été étudiées par M. Curtius (v. l'introduction).

Nous ne nous occuperons que des premières.

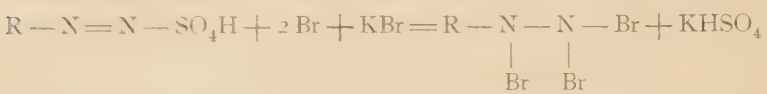
On peut les préparer d'après les méthodes suivantes:

1. Par additon de brome à la solution de dérivés diazoïques, on obtient des précipités cristallins jaunes ou rouges, qui sont les perbromures correspondants. Cette propriété de former des perbromures, est génerale pour tous les dérivés diazoïques ne contenant pas de groupes sulfo.[2]) Le brome peut être ajouté soit comme eau de brome, ou en solution dans le bromure de potassium, ou encore dans l'acide bromhydrique concentré. En ad-

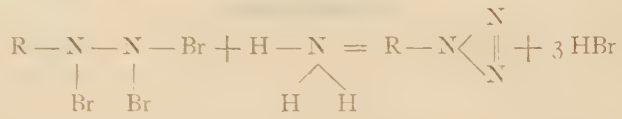
[1]) Voir aussi Berichte 25, 3328.

[2]) P. Griess, Berichte 17, 603.

mettant qu'on se soit servit d'une solution de bromure de potassium comme dissolvant pour le brome, la formation de ces perbromures s'explique d'après d'équation suivante:

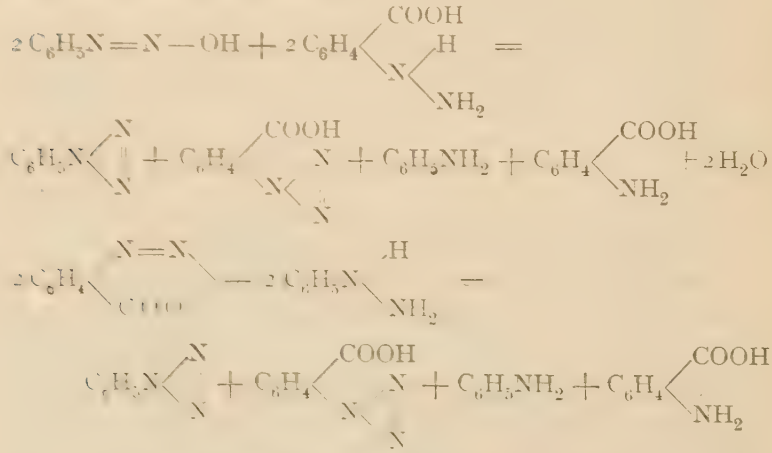


Par action d'une solution aqueuse d'ammoniaque ces perbromures se transforment facilement et à froid en azoïmides: [1])



2. Par action de certains dérivés diazoïques sur les hydrazines.

C'est ainsi que M. P. Griess[2]) a étudié l'action de l'acide métamidobenzoïque diazoté sur la phénylhydrazine, et du nitrate de diazobenzène sur l'acide métahydrazinobenzoïque. Il a trouvé que dans les deux cas on obtient les mêmes produits: de la diazobenzèneimide, de l'acide métazoïmidobenzoïque, de l'aniline et de l'acide métamidobenzoïque:



La même méthode a servi aussi à M. Griess à la préparation de l'azoïmide correspondant à l'acide sulfanilique qui de [illegible] ne pouvait s'obtenir que d'après ce procédé. Dans ce

[1]) P. Griess, Annales 137, 65.

[2]) P. Griess, Berichte 9, 1657.

cas aussi on obtient les mêmes produits, que l'on fasse réagir l'acide diazosulfanilique sur la phénylhydrazine, ou le nitrate de diazobenzène sur l'acide paraphénylhydrazinesulfonique.

D'après M. E. FISCHER[1]) ces réactions de M. GRIESS peuvent s'expliquer de la façon suivante :

I. a. $C_6H_5N=N-NO_3 + 2H_2O = C_6H_5NH_2 . HNO_3 + HNO_2$

b. $C_6H_4\begin{cases}NH-NH_2\\COOH\end{cases} + HONO = C_6H_4\begin{cases}N\diagup\!\!\!\diagdown N\\COOH\end{cases} + H_2O$

II. a. $R-N\begin{cases}H\\NH_2\end{cases} + H_2O = R-NH_2 + NH_2OH$

b. $C_6H_5N=N-NO_3 + NH_2OH = C_6H_5N\begin{cases}N\\\|\\N\end{cases} + HNO_3 + H_2O$

En faisant réagir le diazobenzène sur la phénylhydrazine, M. E. FISCHER[2]) a obtenu la diazobenzènecimide :

$$C_6H_5N=N-SO_4H + C_6H_5NHNH_2$$
$$= C_6H_5N\begin{cases}N\\\|\\N\end{cases} + C_6H_5NH_2 . H_2SO_4.$$

La réaction est tout à fait analogue avec l'hydrazine typique[3]) :

$$C_6H_5N=N-SO_4H + NH_2-NH_2 = C_6H_5N\begin{cases}N\\\|\\N\end{cases} + NH_4SO_4H$$

et, de plus, générale pour tous les composés diazoïques; tandis que la synthèse de M. E FISCHER (action des diazos sur la phénylhydrazine) n'a pas lieu avec les diazos des amines nitrées. Il se forme probablement le dérivé diazoamidé :

$$C_6H_4-N=N-N-N-C_6H_5\ ^{4})$$
$$\quad\ |\qquad\qquad\ |\ \ |$$
$$\quad NO_2\qquad\quad H\ \ H$$

---

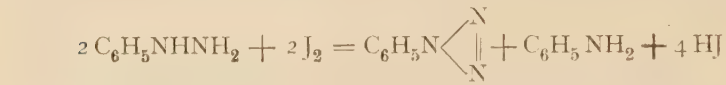
[1]) E. FISCHER, Annalen 190, 96.

[2]) E. FISCHER, loc. cit page 94.

[3]) E. NOELTING et O. MICHEL, Berichte 26, 88. — Nos essais ont été faits en solution *acétique*; M. CURTIUS a trouvé récemment, qu'en travaillant en solution *alcaline*, on obtient de petites quantités d'acide azothydrique.

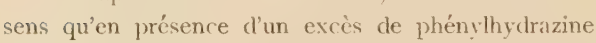
[4]) E. NOELTING et O. MICHEL, expériences inédites.

3. En agitant à froid une émulsion de phénylhydrazine dans l'eau, avec de l'iode, celui-ci se dissout facilement et sans dégagement de gaz et il se sépare de la diazobenzèneimide.[1]). La réaction se passe d'après l'équation suivante:



$$2\,C_6H_5NHNH_2 + 2\,J_2 = C_6H_5N\langle \overset{N}{\underset{N}{\|}} + C_6H_5NH_2 + 4\,HJ$$

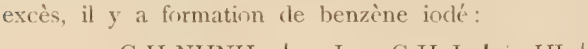
D'après M. E. v. Meyer[2]) cette réaction n'a lieu dans ce sens qu'en présence d'un excès de phénylhydrazine. Dans le cas contraire: action de phénylhydrazine sur une solution d'iode en excès, il y a formation de benzène iodé:



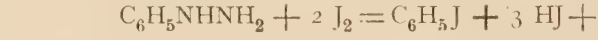
$$C_6H_5NHNH_2 + 2\,J_2 = C_6H_5J + 3\,HJ + N_2.$$

Sur cette dernière réaction est basée une méthode de titration de la phénylhydrazine.

4. L'acide nitreux réagit sur les hydrazines en donnant les dérivés nitrosés correspondants. Ces derniers sont peu stables et se transforment facilement, avec élimination d'eau, en azoïmides[3]):

p. ex: 

$$C_6H_5NHNH_2 + HONO = C_6H_5N - NH_2 + H_2O$$

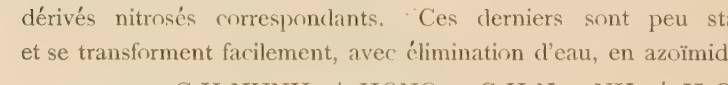


$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NO$$

$$C_6H_5N - NH_2 = C_6H_5N\langle \overset{N}{\underset{N}{\|}} + H_2O$$

$$\qquad\qquad\quad NO$$

5. La diazobenzèneimide a encore été obtenue par M. E. Fischer[4]), par action de l'aniline diazotée sur l'hydroxylamine:



$$C_6H_5N = N - SO_4H + N\langle \overset{H}{\underset{OH}{-}} = C_6H_5N\langle \overset{N}{\underset{N}{\|}} + H_2SO_4 + H_2O$$

6. En versant une solution aqueuse de sulfate de phénylhydrazine sur de l'oxyde de mercure en excès il se sépare un

---

[1]) E. Fischer, Berichte 10, 1335.

[2]) E. v. Meyer, Journal f. pr. Chemie [2]. 36, 115.

[3]) E. Fischer, Annales 190, 92. O. Fischer et Hepp, Berichte 19, 2995.

[4]) E. Fischer, Annales 190, 96.

peu de diazobenzèneimide, tandis que la solution contient du sulfate de diazobenzène :

$$(C_6H_5NHNH_2)_2 . H_2SO_4 + 4O = (C_6H_5N = N)_2SO_4 + 4H_2O.$$

7. M.M. MICHAELIS et SCHMIDT[1]) ont obtenu la diazobenzèneimide en faisant réagir l'acide nitreux sur une ***solution neutre*** du chlorhydrate de la benzoylphénylhydrazine asymétrique :

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N - NH_2 + HONO = C_6H_5N\!<\!\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} + C_6H_5COOH + H_2O$$

La réaction se passe différemment en ajoutant le nitrite à une ***solution fortement acide*** de la benzoylphénylhydrazine; il se forme alors de la benzanilide à côté de protoxyde d'azote :

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix} CO\,C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} + HONO = C_6H_5N\!<\!\begin{matrix} CO\,C_6H_5 \\ H \end{matrix} + N_2O + H_2O.$$

8. En versant de l'eau oxygénée sur de la phénylhydrazine, celle-ci se dissout d'abord; le liquide se trouble ensuite et il y a fort dégagement de gaz. Les produits de réaction consistent en benzène et diazobenzèneimide[2]).

9. M.M. CULMANN et GASIOROWSKY[3]) ont obtenu par action du chlorure stanneux sur les chlorures de diazobenzène, ortho- et paradiazotoluène et β-diazonaphtaline, les azoïmides correspondantes, à côté d'une série d'autres produits. Ainsi par action d'une demi-molécule de chlorure stanneux sur le chlorure de diazobenzène on peut isoler :

25 % du poids de l'aniline en diazobenzèneimide
15 % en benzène chloré
10 % en phénol
6 % en benzène
2 % en diphényl

tandis qu'un quart de l'aniline employée est régénéré.

[1]) MICHAELIS et SCHMIDT, Berichte 20, 1715.
[2]) C. WURSTER, Berichte 20, 2633.
[3]) CULMANN et GASIOROWSKY, Journal f. pr. Chemie [2]. 40, 118.

10. M. G. Oddo[1]) en faisant réagir une molécule de perbromure de diazobenzène sur environ quatre molécules de phénylhydrazine, a obtenu la diazobenzèneimide avec un assez bon rendement.

11. En ajoutant à la solution acide des dérivés diazoïques une solution d'azoture de sodium ou d'acide azothydrique, il y a immédiatement dégagement d'azote et l'azoïmide correspondante se sépare :[2])

p. ex. : $C_6H_5N{=}N\text{-}SO_4H + H\text{-}N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} = C_6H_5N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + SO_4H_2 + N_2$

Cette méthode est applicable à tous les dérivés diazoïques. La réaction explique pourquoi il est impossible de diazoter l'aniline en solution d'acide azothydrique, diazotation qui devrait conduire à l'azoture de diazobenzène :

$$C_6H_5 - N = N - N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$$

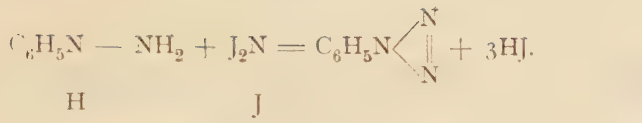
12. M. M. Tilden et Millar[3]) ont essayé l'action du chlorure de nitrosyle sur la phénylhydrazine. En faisant passer le gaz à travers une solution de phénylhydrazine dans l'acide acétique glacial on obtient la moitié du poids de la phénylhydrazine en diazobenzèneimide :

$$C_6H_5NHNH_2 + NOCl = C_6H_5N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + H_2O + HCl$$

13. Par action de l'iodure d'azote sur la phénylhydrazine, nous avons obtenu de la diazobenzèneimide[4]). L'iodure d'azote employé pour cet essai a été préparé en précipitant une solution alcoolique d'iode par une solution aqueuse d'ammoniaque. D'après M. Stahlschmidt[5]) l'iodure d'azote obtenu de cette façon doit avoir la formule NJ_3. La réaction se passe donc probablement comme suit :

---

[1]) G. Oddo, Gazz. chimica, 20, 798.
[2]) E. Noelting et O. Michel, Berichte 26, 86.
[3]) Bilden et Millar, Journal of the chem. Society 1893, 256.
[4]) E. Noelting et O. Michel, expérience inédite.
[5]) Stahlschmidt, Pogg. Ann. 119, 421.

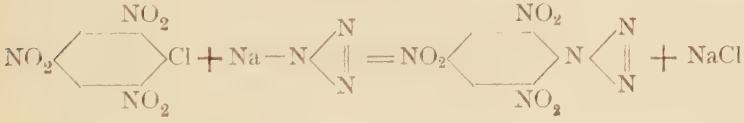


A côté de cette réaction il doit s'en passer une autre, car on remarque un faible dégagement d'azote.

De tous les modes de formation mentionnés ci-dessus, le premier est le plus simple et le seul qui puisse servir à préparer les azoïmides en grandes quantités.

La méthode 4, action de l'acide nitreux sur les hydrazines peut aussi être employée si l'hydrazine en question est facilement accessible, comme par exemple la phénylhydrazine.

Comme on le voit toutes les méthodes prennent pour point de départ l'amine correspondant à l'azoïmide à obtenir, et dans tous les cas l'amine doit être diazotée. Nous n'avons donc pas de méthode pour obtenir les diazoïmides des bases non diazotables, comme la picramine. L'azoïmide correspondant à la picramine pourrait peut-être s'obtenir en faisant réagir l'azoture de sodium sur le chlorure de picryle :



Les diazoïmides aromatiques non substituées sont pour la plupart des liquides huileux d'une odeur caractéristique ; les diazoïmides substituées sont solides, blanches ; elles cristallisent très-bien et ont un point de fusion très-bas. Les azoïmides nitrées changent de couleur à la lumière. Toutes les azoïmides peuvent être distillées avec les vapeurs d'eau, à moins qu'elles ne subissent une décomposition avant de distiller, comme l'orthonitrodiazobenzèneimide par exemple.

Action de la potasse alcoolique sur quelques azoïmides aromatiques.

Nous avons vu dans l'introduction que la binitrodiazobenzèneimide 1. 2. 4 se saponifie par action de la potasse alcoolique en donnant de l'acide azothydrique et du binitrophénol.

Il était à prévoir que cette réaction ne serait pas limitée au cas de la binitrodiazobenzèneimide. Nos travaux ont en effet confirmé cette prévision et ont conduit à quelques nouveaux modes de formation de l'acide azothydrique.

Nous allons passer maintenant à l'étude détaillée de la réaction et décrire les diazoïmides employées.

Diazobenzèneimide $C_6H_5N\langle{}^{N}_{\|}{}^{N}$

Elle s'obtient facilement d'après une des méthodes indiquées plus haut et est le mieux isolée par distillation à la vapeur d'eau. La diazoïmide représente une huile faiblement jaunâtre, d'une odeur d'amandes amères. La potasse alcoolique est absolument sans action. Même insuccès en travaillant en tube scellé.

La diazobenzèneimide non substituée ne se saponifie donc pas.

Paranitrodiazobenzèneimide

Pour la préparation de ce produit on part le mieux de la paranitraniline.

On procède comme suit :

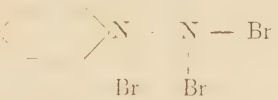
On dissout : 138 gr. (une molécule) de paranitraniline dans 1 kg. d'acide sulfurique concentré, dilué avec 2 — 3 l d'eau.

Ce grand excès d'acide est nécessaire pour éviter autant que possible la formation de dérivé diazoamidé. La solution acide du sulfate de paranitraniline est ensuite refroidie rapidement. Une partie de la paranitraniline se sépare à l'état finement divisé. On

ajoute ensuite quelques morceaux de glace et l'on diazote par addition de 500 cc. d'une solution deux fois normale de nitrite de sodium. On fait bien d'ajouter le nitrite le plus rapidement possible, en évitant toutefois des pertes d'acide nitreux. La nitraniline séparée passe peu à peu en solution; en même temps il se sépare un précipité volumineux jaune-brun, le diazoamido de la paranitraniline. Après avoir ajouté tout le nitrite et laissé reposer pendant environ un quart d'heure, on filtre la solution du diazo[1]). A la solution filtrée on ajoute:

160 gr. de brome dissout dans 150 gr. de bromure de potassium et 500 cc. d'eau.

Il se sépare immédiatement un précipité volumineux jaune, le perbromure du paranitrodiazobenzène:



sans la moindre élévation de température. On filtre et on lave à l'eau pour enlever l'excès de brome.

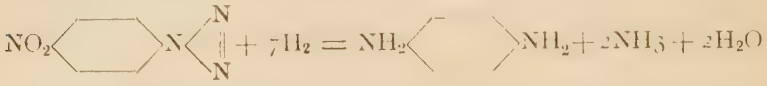
Le perbromure lavé est ensuite introduit dans l'ammoniaque aqueuse du commerce, refroidie par addition de quelques morceaux de glace. On introduit par petites portions avec une spatule en remuant bien; la glace doit être renouvelée de temps en temps. Le perbromure change rapidement d'aspect par action de l'ammoniaque, en se transformant en un corps gris jaunâtre, qui avec la mousse formée nage sur le liquide: la paranitrodiazobenzèneimide. Celle-ci est filtrée et lavée à l'eau jusqu'à disparition de l'odeur d'ammoniaque.

Le produit brut est purifié par recristallisation de l'alcool ou de l'alcool dilué. On l'obtient ainsi en paillettes jaunâtres, brillantes, fusibles à 71°.[2]) La paranitrodiazobenzèneimide est facilement volatile avec les vapeurs d'eau. Le produit distillé est blanc; recristallisé

[1]) Le produit restant sur le filtre est le dérivé diazoamidé de la paranitraniline. On en obtient en moyenne 12 gr. en diazotant 138 gr. de paranitraniline d'après la méthode indiquée.

[2]) P. Griess, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Giessen, Ricker) 1886, 456.

de l'alcool il fond à 74°. Il se colore rapidement en jaune à la lumière. Il est facilement soluble dans l'alcool bouillant, le benzène, le sulfure de carbone, l'éther et la plupart des dissolvants ; très peu soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide. Par action de l'hydrogène naissant (étain et acide chlorhydrique), il est réduit en ammoniaque et paradiaminobenzène :



Action de la potasse alcoolique :

En introduisant la paranitrodiazobenzènеimide dans de la potasse alcoolique, elle s'y dissout facilement avec coloration rouge. La coloration fonce en chauffant.

Le groupe nitro, en para vis-à-vis du groupe azoïmide, donne au noyau benzénique un caractère suffisamment négatif pour que a saponification par la potasse alcoolique soit possible avec formation d'acide azothydrique. Le rendement est malheureusement assez mauvais, il dépend beaucoup de la concentration de la potasse alcoolique, de la durée d'action de celle-ci et de la température.

Nous avons fait une série d'essais en variant l'un ou l'autre de ces facteurs. Le tableau suivant donne les plus intéressants des résultats obtenus :

Action de la potasse alcoolique sur la paranitrodiazobenzèneimide.

No. des essais	Diazoïmide gr.	KOH gr.	Concentration KOH: alcool	Chauffé pendant	Rendement % N_3H.
1	1,5	5	1 : 2,5	1/2 h	12,9
2	1,5	5	1 : 2,5	2 h	12,7
3	1,5	5	1 : 2,5	4 h	14,5
4	1,5	5	1 : 2,5	6 h	17,1
5	1,5	5	1 : 2,5	6 h	16,7
6	1,5	5	1 : 3	1 1/2 h	17,9
7	1,5	5	1 : 3,5	20 h	18,2
8	1,5	5	1 : 4	4 h	21,7
9	1,5	5	1 : 4	20 h	21,4
10	1,5	5	1 : 4,5	6 h	23,7
11	1,5	5	1 : 5	5 min	19,2
12	1,5	5	1 : 5	15 h	27,8
13	1,5	5	1 : 5	24 h	30,2
14	1,5	5	1 : 5	24 h	29,6
15	1,5	5	1 : 10	8 h	22,3
16	1,5	5	1 : 10	24 h	22,6
17	1,5	5	1 : 10	48 h	22,7
18	1,5	5	1 : 10	72 h	23,1
19	1,5	2,5	1 : 10	24 h	21,5
20	1,5	1,5	1 : 2,5	5 min	25,0
21	1,5	1,5	1 : 5	24 h	15,6
22	1,5	1,5	1 : 5	48 h	31,9
23	1,5	1,5	1 : 10	24 h	23,4
24	1,5	1,5	1 : 10	48 h	35,2
25	1,5	1,5	1 : 10	50 h	31,2
26	1,5	1,5	1 : 10	52 h	26,3
27	1,5	1,5	1 : 10	56 h	34,0
28	1,5	1,5	1 : 10	72 h	35,0
29	1,5	1,5	1 : 20	24 h	25,4
30	1,5	1,5	1 : 20	48 h	27,3

On peut en tirer les conclusions suivantes :

Le rendement en acide azothydrique augmente en général avec la durée d'action de la potasse. Un trop grand excès ainsi qu'une trop forte concentration de celle-ci l'abaisse. On obtient les meilleurs résultats en travaillant en solution très diluée ce qui exige évidemment un temps de chauffe plus long.

Le procédé suivant, maintes fois exécuté, nous semble le plus rationel pour préparer l'acide azothydrique en partant de la paranitrodiazobenzèneimide :

On dissout 1 partie de potasse caustique pulvérisée dans 10 parties d'alcool absolu.

On décante du carbonate insoluble ; à la solution claire, refroidie, on ajoute :

1 partie de paranitrodiazobenzèneimide

en petites portions. La solution rouge foncée est ensuite maintenue au bain-marie pendant 48 heures à douce ébullition au réfrigérent à reflux.

Pendant l'ébullition on observe un dégagement de gaz.

On distille ensuite environ les deux tiers de l'alcool. Puis la solution concentrée est rendue acide au moyen de l'acide sulfarique dilué et distillée. Il passe un mélange de vapeurs d'alcool et d'eau, qui entraine l'acide azothydrique formée. Cette opération se fait absolument sans danger.

Le liquide distillé a une forte réaction acide ; il possède l'odeur étouffante de l'acide azothydrique.

On détermine le rendement en acide azothydrique, en diluant à un volume connu et en titrant une partie aliquote avec de la soude caustique normale, en se servant de la phénolphtaleïne comme indicateur.

Lors des essais sur de petites quantités, pour déterminer les meilleurs conditions, l'acide azothydrique a été recueilli dans une solution demi-normale de nitrate d'argent en excès. L'excès de nitrate d'argent a ensuite été retitré avec une solution demi-normale de sulfocyanure d'ammonium en ajoutant de l'alun de fer comme indicateur. C'est ainsi qu'ont été obtenus les chiffres du tableau précédent. Le dosage est aussi net et précis que celui de chlorures, — c'est la méthode Volhard appliquée à l'acide azothydrique.

L'acide azothydrique distillé se trouve donc en solution dans un mélange d'alcool et d'eau. Pour débarasser cette solution de l'alcool, on la neutralise au moyen de la soude caustique et on l'évapore à sec. L'azoture de sodium peut être séché sans aucun danger au bain-marie. On reprend ensuite le résidu par l'eau et on distille l'acide azothydrique après avoir acidifié avec l'acide sulfurique dilué. De cette façon on obtient une solution aqueuse d'acide azothydrique pur.

Une analyse du sel de sodium, préparé avec l'acide pur, donna le résultat suivant :

0,2499 gr. de substance donnèrent: 0,2733 gr. de sulfate de sodium.

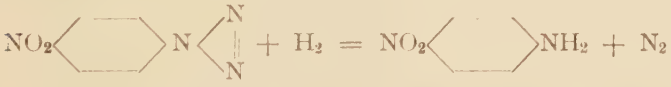
Calculé pour NaN_3	trouvé
Na 35,38	35,42 %

Si la réaction n'était pas terminée, il passe, lors de la première distillation, de la diazoïmide inaltérée avec les vapeurs d'eau. Il faut alors filtrer la solution avant d'employer le mode de purification indiqué.

En travaillant d'après cette méthode on obtient environ 40 % du rendement théorique en acide azothydrique pur.

A côté de la saponification normale il y a une série de réactions secondaires qui diminuent de beaucoup le rendement.

Il y a avant tout à noter l'action réductrice de la potasse alcoolique. Celle-ci agit sur la paranitrodiazobenzèneimide de la façon suivante:



On observe en effet pendant la saponification un dégagement de gaz; ce dernier fut recueilli et identifié comme azote.

Un autre essai fut fait pour mesurer l'azote dégagé:

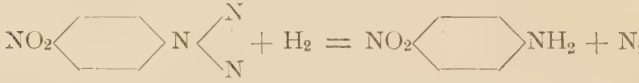
85 gr. de potasse caustique furent dissouts dans 850 gr. d'alcool absolu contenus dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un entonnoir à robinet. Le réfrigérant était relié à un petit gazomètre rempli d'eau. La solution fut d'abord chauffée pendant quelque temps à l'ébullition pour chasser autant que possible l'air de l'appareil. Puis nous fîmes couler dans la potasse alcoolique bouillante au moyen de l'entonnoir à robinet la solution chaude de 82 gr. (une demie-molécule) de paranitrodiazobenzèneimide dans l'alcool. Le volume de la dissolution chaude de l'azoïmide était d'environ 400 cc. Le liquide dans le ballon se colore en rouge foncé et il y a fort dégagement d'azote. Ce dégagement qui devient régulier après quelque temps, cesse au bout de deux heures environ. Le volume du gaz recueilli, (un mélange d'air et d'azote), se trouva

être 6,15 l. à une pression barométrique de 734,5 mm. et une température de l'eau de 12°. La solution fut encore chauffée pendant 45 heures. Rendement en acide azothydrique : 13 %. Un si faible rendement trouve son explication dans la rapidité d'introduction de la solution chaude de diazoïmide dans la potasse bouillante. Nous avons vu plus haut qu'en introduisant l'azoïmide à froid, le rendement était de 40 % environ. — Nous recueillîmes donc 6,15 l. de gaz, dont sont à déduire 400 cc., volume de la solution alcoolique de l'azoïmide.

Nous avons donc :

6,15 — 0,40 = 5,75 l. à 734,5 mm. et 12°,
correspondant à 5,10 l. à 760 mm. et 0°.
Poids de l'azote dégagé = 6,41 gr.

D'un autre côté il s'est formé 2,77 gr. d'acide azothydrique, ce qui correspond à 10,57 gr. de paranitrodiazobenzèneimide. En admettant que 82 — 10,57 = 71,43 gr. de paranitrodiazobenzèneimide aient été réduits d'après l'équation



ces 71,43 gr. d'azoïmide auraient du fournir 12,19 gr. d'azote. Une partie de l'azoïmide a donc dû subir encore une autre décomposition. Les 6,41 gr. d'azote correspondent à 37,5 gr. de paranitrodiazobenzèneimide.

On peut donc dire :

En introduisant la solution alcoolique (1 : 5) *d'une partie* de paranitrodiazobenzèneimide dans une solution *bouillante d'une partie* de potasse caustique dans *10 parties* d'alcool et en chauffant pendant 48 heures,

12,9 % d'azoïmide sont saponifiés avec formation d'acide azothydrique, 45,7 % d'azoïmide sont réduits à l'état de paranitraniline avec dégagement d'azote, et 41,4 % subissent une autre décomposition.

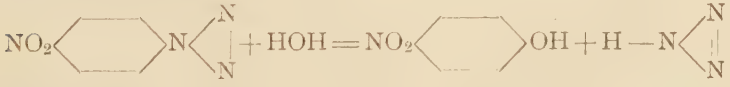
Cet essai nous montre aussi qu'il faut introduire l'azoïmide à froid dans la potasse alcoolique et chauffer lentement à l'ébullition.

D'après l'équation donnée plus haut, il doit donc se trouver de la paranitraniline parmi les produits de réaction. Elle en fut en effet isolée: Le résidu de la première distillation de l'acide azothydrique fut distillé à la vapeur d'eau. Il passe d'abord de la paranitrodiazobenzèneimide inaltérée. Après que celle-ci est complètement distillée, on filtre le produit contenu dans le ballon. Il reste sur le filtre une masse groudronneuse noire („G"). Nous en parlerons plus loin. La solution filtrée est diluée fortement pour que le sulfate de potassium reste en solution. Puis on l'extrait à l'éther. Les extractions éthérées sont réunies, séchées sur du chlorure de calcium et distillées. La solution éthérée sépare ensuite, par évaporation à l'air, un beau corps cristallin jaune. Le produit est assez facilement soluble dans l'eau bouillante; en cristallise en aiguilles jaunes du point de fusion constant 148°. Il a un caractère basique, se dissout dans les acides dilués, les solutions acides sont incolores. La solution acide, additionnée de nitrite de sodium contient le dérivé diazoïque correspondant, elle se copule avec des phénols. La solution diazotée, chauffée à l'ébullition dégage de l'azote et fournit un produit fusible à 114°. La base, chauffée avec l'anhydride acétique se transforme en son dérivé acétylique qui fond à 207°. Toutes ces propriétés concordent tout à fait avec celles de la paranitraniline.[1])

La solution acide, après extraction à l'éther, rendue alcaline et extraite une seconde fois à l'éther fournit encore de la paranitraniline.

L'azoïmide employée pour la saponification était exempte de paranitraniline, celle trouvée dans la liqueur filtrée a donc dû se former dans la réaction même.

Lors de la saponification il devrait se former à côté de l'acide azothydrique du paranitrobenzénol, d'après l'équation suivante:



[1]) Une solution acide de sulfate de paranitraniline est décomposée par l'extraction à l'éther; la solution éthérée contient la paranitraniline libre. D'autres bases sont dans le même cas, citons comme exemple la métatoluidine.

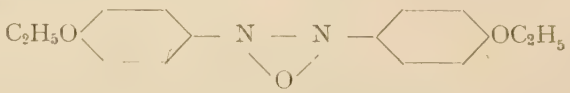
Ce dernier n'a pu être isolé, par suite d'une action réductrice ultérieure de la potasse alcoolique.

C'est ce que démontra l'étude du goudron „G". Celui-ci se solidifie par refroidissement. Il fut pulvérisé finement et extrait pendant plusieurs jours à l'alcool bouillant, en renouvelant celui-ci de temps en temps, dès qu'on le supposait saturé. Les extractions alcooliques sont colorées en brun foncé. Elles sont réunies et concentrées par distillation de l'alcool. Par addition d'eau à la solution concentrée et en refroidissant, il se sépare une masse brune très impure encore. Après de nombreuses cristallisations de l'alcool, avec addition de noir animal, on obtient des aiguilles jaunes. Le point de fusion constant fut trouvé à 136°, mais le corps montre le phénomène très intéressant d'être trouble et opaque à l'état fondu. Si l'on continue à chauffer, le produit fondu devient clair et transparent, comme tous les composés organiques fusibles sans décomposition, à 165°. Le produit est insoluble dans les alcalis, acides, de même que dans l'eau. Il est organique, brûle sans laisser de résidu et contient de l'azote.

Voici les résultats de l'analyse de ce produit:

	trouvé:	Calculé pour $C_{16}H_{18}N_2O_3$
C	67,34	67,13 %
H	6,48	6,29 %
N	9,91	9,79 %

Toutes les propriétés ainsi que l'analyse concordent donc avec celles du paraazoxyphénétol décrit par M. M. Gattermann et Ritschke:



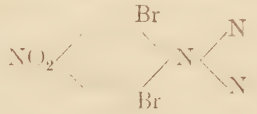
Il est très intéressant qu'en outre de la réduction il y ait en même temps éthérification du produit de réduction.

Evidemment si la potasse alcoolique agit comme réducteur dans ces réactions, il doit y avoir d'un autre côté une oxydation de l'alcool. Comme produits d'oxydation il aurait pu se former de l'aldéhyde et de l'acide acétique. Ce dernier n'a pu être trouvé. Il fut cherché de la façon suivante: L'acide acétique, s'il s'en était

formé aurait dû distiller avec l'acide azothydrique. La solution d'acide azothydrique obtenue, additionnée de chlorure ferrique se colore en rouge, mais uniquement par formation de l'azoture ferrique qui est rouge. Un autre essai fut aussi négatif: L'acétate d'argent est assez facilement soluble dans l'eau, l'azoture d'argent y est insoluble. Un volume connu d'acide azothydrique titré, dilué, fut précipité par le nitrate d'argent et filtré. L'azoture d'argent resté sur le filtre fut dissout dans l'acide sulfurique dilué, la solution distillée, et l'acide azothydrique distillé, titré. Dans tous les essais faits de cette façon, l'acide azothydrique fut régénéré à très peu de chose près. Nous avons fait les mêmes réactions avec l'azoture de sodium, obtenu d'après le procédé indiqué page 24; il ne contenait jamais d'acétate de sodium. L'acide azothydrique brut ne contenait donc pas d'acide acétique; l'alcool a dû être oxydé à l'état d'aldéhyde.

L'action de la potasse alcoolique sur la paranitrodiazobenzèneimide est donc, comme on le voit, très compliquée. Néanmoins elle peut servir à préparer rapidement de l'acide azothydrique.

Orthobibromeparanitrodiazobenzèneimide.



L'orthobibromeparanitraniline qui sert comme produit de départ de cette azoïmide, s'obtient facilement par action du brome sur la paranitraniline.[1])

On dissout à chaud la paranitraniline dans une molécule d'acide chlorhydrique dilué. La solution est ensuite refroidie rapidement; il se sépare une partie de la paranitraniline. Il faut avoir soin de bien agiter la solution de la nitraniline dans l'acide chlorhydrique pendant le refroidissement, pour que le produit déposé soit finement divisé et s'attaque tout de même par le brome. On ajoute à température ordinaire la quantité calculée de brome (deux molécules) dissous dans le bromure de potassium ou l'acide acétique glacial. La bibromeparanitraniline se sépare comme précipité volumineux jaune. Un peut se servir du produit brut pour la transformation en azoïmide.

[1]) Wurster et Noelting, Berichte 7, page 1564.

Une très bonne méthode de préparation est aussi la suivante: On dissout la paranitraniline dans la quantité nécessaire d'acide acétique glacial, de sorte qu'elle reste dissoute après refroidissement. On ajoute ensuite à cette solution la quantité théorique de brome dissout dans l'acide acétique glacial. Suivant la quantité d'acide acétique glacial employé pour la dissolution, il se sépare déjà plus ou moins de la nitraniline bromée par addition du brome. Après quelques instants on verse dans beaucoup d'eau, on filtre la bibromenitraniline, on la lave et sèche.

La diazotation de l'orthobibromeparanitraniline ne réussit que très difficilement d'après les méthodes de diazotation habituelles, à cause des propriétés basiques très faibles de la bromenitraniline.

Nous avons donc cherché un meilleur procédé de diazotation. D'après le suivant on y arrive sans difficultés: La dissolution de

100 gr. de bibromeparanitraniline dans
600 gr. d'acide sulfurique concentré

est refroidie au moyen d'un mélange réfrigérent. On introduit ensuite à 0° environ une fois et demie la quantité théorique de nitrite de sodium sec et finement pulvérisé, soit 40 gr. Le nitrite est ajouté en petites portions et en remuant bien. On laisse ensuite pendant quelques jours à un endroit frais en remuant de temps en temps. La diazotation est complète au bout d'environ six jours. On verse ensuite dans l'eau glacée. Il se sépare encore un peu de bibromeparanitraniline inaltérée, qui passe encore en grande partie en solution en remuant, ainsi qu'il est bien de le faire pendant environ 2—3 heures avec une petite turbine de laboratoire. La base inaltérée est séparée par filtration. On arrive de cette façon, en travaillant avec de petites quantités, à diazoter complètement la bromenitraniline. En partant de 100 gr. de base, il n'en reste que 0,5 gr. d'inaltérée.

En ajoutant la quantité nécessaire de brome, en solution dans le bromure de potassium, à la solution filtrée du diazo, il se sépare le perbromure sous forme d'un précipité volumineux, rouge-jaunâtre, cristallin. On procède ensuite comme il a été indiqué pour la paranitrodiazobenzèneimide. En introduisant le perbromure dans une

solution aqueuse d'ammoniaque, il change immédiatement de couleur; la bibromeparanitrodiazobenzèneimide se sépare d'abord huileuse, mais se prend après quelque temps et représente alors une poudre brune. Le rendement en produit brut est théorique.

La purification est assez difficile. On la cristallise plusieurs fois de l'alcool ou bien on la distille avec les vapeurs d'eau. Elle distille assez difficilement; le produit distillé est blanc, mais devient rapidement vert à la lumière. Recristallisé de l'alcool, il représente des aiguilles longues, plates. Il est facilement soluble dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, le toluène, le sulfure de carbone et dans la plupart des dissolvants. Le produit pur fond à 68°.

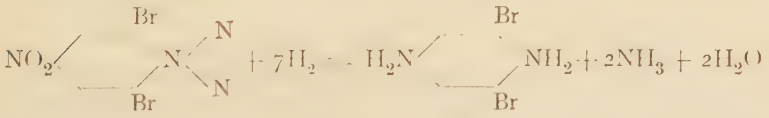
Son analyse donna les résultats suivants :

I. 0,1291 g. de substance donnèrent: 19 cc. d'azote à 11° et 744,5 mm.

II. 0,1544 g. de substance donnèrent: 0,1795 g. de bromure d'argent.

Calculé pour $C_6H_2Br_2N_4O_2$:		trouvé: I.	II.
N	17,39	17,45%	—
Br	49,69	—	49,46%

Par action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur la bibromeparanitrodiazobenzèneimide on obtient *l'orthobibromeparadiaminobenzène* (orthobibromeparaphénylènediamine) et de l'ammoniaque :



L'azoïmide ne s'attaque que très difficilement; elle ne passe en solution qu'en chauffant pendant quelques heures au bain-marie avec l'étain et l'acide chlorhydrique. Par refroidissement le *chlorostannate de la diamine* se sépare sous forme d'aiguilles fines, blanches. Celui-ci fut filtré, dissout dans l'eau chaude et la solution précipitée par l'hydrogène sulfuré. De la solution débarassée de l'étain, cristallise par concentration dans un courant d'hydrogène sulfuré, le chlorhydrate du bibromeparadiaminobenzène. Celui-ci fut redissout dans l'eau et la solution additionnée d'ammoniaque

Il se sépare la *base libre* sous forme d'un précipité blanc volumineux. On purifie la diamine par recristallisation de l'eau bouillante, dans laquelle elle est assez soluble. Elle en cristallise en aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 138°.

Voici les résultats de l'analyse:

I. 0,2953 g. de substance donnèrent: 27,2 cc. d'azote à 12° et 745,5 mm.

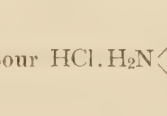
II. 0,3011 g. de substance donnèrent: 0,4205 g. de bromure d'argent.

Calculé pour $C_6H_6Br_2N_2$:		trouvé:	
		I.	II.
N	10,52	10,71%	—
Br	60,15	—	59,86%

Le *chlorhydrate du bibromeparadiaminobenzène* cristallise en aiguilles brillantes.

Un dosage d'azote donna le résultat suivant:

0,2473 g. de substance ont donné: 18,1 cc. d'azote à 13,5° et 744,5 mm.



Calculé pour $HCl.H_2N$ … $NH_2.HCl$: trouvé:

N	8,23	8,43%

Le *dérivé diacétylé du bibromeparadiaminobenzène* s'obtient facilement en chauffant la base avec l'anhydride acétique à l'ébullition pendant quelques heures. On verse ensuite dans l'eau pour isoler le diacéto. On le purifie par cristallisation de l'alcool dilué. Le produit cristallisé représente des paillettes blanches, brillantes, fusibles à 108° avec fort dégagement de gaz. Facilement soluble dans l'alcool.

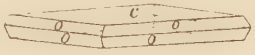
Les cristaux appartiennent au type orthorhombique. Formes observées:

{001} et {111} d'après M. Miller
oP P d'après M. Naumann

$\infty a : \infty b : c$	a : b : c	d'après M. Weiss
p	$b^1/_2$	d'après M. Lévy
c	o	nomination des faces sur la figure.

Proportion des axes:

$$a : b : c = 0{,}6793 : 1 : 1{,}4451$$



Paillettes incolores.

Les lignes d'extinction coïncident avec les diagonales de la base.

Angles mesurés et calculés:

	mesuré	calculé
$c : o = (001) : (111)$	$= 68^0\ 45'$	—
$c : o = (111) : (\bar{1}11)$	$= 63^0\ 10'$	—
$c : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 100^0\ 20'$	$100^0\ 53'$

L'analyse donna les chiffres suivants:

I. 0,3345 g. de substance donnèrent: 21,7 cc. d'azote, à $11{,}5^0$ et 746,2 mm.

II. 0,2110 g. de substance donnèrent: 0,2269 g. Ag Br.

Calculé pour $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$:		trouvé:	
		I.	II.
N	8,00	7,76	—
Br	45,71	—	46,01 %

Le bibromeparadiaminobenzène préparé par réduction de la bibromeparanitraniline par l'étain et l'acide chlorhydrique, ainsi que son dérivé diacétylé, furent trouvés identiques aux produits qui viennent d'être décrits.

Action de la potasse alcoolique sur l'orthobibrome-paranitrodiazobenzèneimide:

En chauffant de la bibromeparanitrodiazobenzèneimide avec de la potasse alcoolique, elle est scindée et l'on obtient l'acide azothydrique avec un assez bon rendement. L'azoïmide se dissout primitivement avec coloration rouge dans la potasse alcoolique, en chauffant on observe un dégagement de gaz. Voici les meilleures conditions:

On dissout une partie de diazoïmide dans la solution alcoolique, froide d'une partie de potasse caustique dans dix parties d'alcool. L'azoïmide pure fournit dans ces conditions et en chauffant pendant 40 heures environ, un rendement de 80—85 % de la quantité théorique en acide azothydrique. Le produit brut, recristallisé une fois de l'alcool donne un rendement de 70 %, tandis que le produit brut n'en donne que 50—55 %. Les rendements sont encore meilleurs en employant une potasse caustique plus diluée, seulement il faut alors chauffer plus longtemps. En chauffant par exemple parties égales d'azoïmide et de potasse caustique en solution dans vingt parties d'alcool pendant 80 heures, le produit brut fournit environ 65 % d'acide azothydrique.

Le tableau suivant donne les résultats les plus intéressants des essais qui ont été faits pour déterminer le meilleur rendement en acide azothydrique :

Action de la potasse alcoolique sur l'orthobibromeparanitrodiazobenzèneimide.

No. de l'essai	Diazoïmide gr.	KOH gr.	Concentration KOH: alcool	Chauffé pendant h	Rendement % N_3H
1	1,5 produit brut	1,5	1 : 10	14	46,98
2	1,5 „ „	1,5	1 : 10	18	46,83
3	1,5 „ „	1,5	1 : 10	22	49,32
4	1,5 „ „	1,5	1 : 10	24	49,78
5	1,5 „ „	1,5	1 : 10	27	50,31
6	1,5 „ „	1,5	1 : 10	40	51,82
7	50,0 „ „	50,0	1 : 10	26	48,50
8	58,0 „ „	55,0	1 : 15	80	56,17
9	20,0 „ „	20,0	1 : 20	16	40,00
10	15,0 „ „	15,0	1 : 20	72	62,00
11	10,0 „ „	10,0	1 : 20	80	65,00
12	1,5 „ recrist.	1,5	1 : 5	25	47,40
13	1,5 „ „	1,5	1 : 10	25	67,50
14	1,5 „ „	1,5	1 : 10	40	75,00
15	1,5 „ dist. et	1,5	1 : 10	40	83,50
16	1,5 „ recr.	1,5	1 : 20	70	86,00

Les conclusions qui peuvent être tirées du tableau ci-dessus sont à peu près les mêmes que dans le cas de la paranitrodiazobenzèneimide.

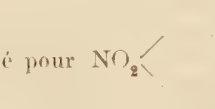
L'acide azothydrique est isolé des produits de réaction comme il a été indiqué pour la paranitrodiazobenzèneimide. La réaction est encore plus compliquée que dans le cas de cette dernière.

Après avoir distillé l'acide azothydrique, il reste dans le ballon un goudron, se solidifiant par refroidissement, analogue à celui obtenu avec la paranitrodiazobenzèneimide. Celui-ci est filtré. Le goudron finement pulvérisé est suspendu dans l'eau et traité par un courant de vapeur d'eau. Il distille d'abord de l'azoïmide inaltérée, dans le cas où la réaction n'était pas terminée. Ensuite passe lentement un produit jaune-clair, très difficilement volatil; la distillation dure plusieurs jours. Le produit distillé fond, après une cristallisation, à 190 — 195°. Par cristallisation fractionné on arrive facilement à en isoler plusieurs corps. La séparation s'effectue le mieux de la façon suivante:

Le produit fusible à 190 — 195° est traité à chaud par la soude caustique diluée. Il s'en dissout une partie, on filtre de l'insoluble. La solution alcaline est colorée en rouge-jaunêâtre; elle sépare par refroidissement des aiguilles jaunes brillantes. Ces aiguilles jaunes sont filtrées, lavées avec peu d'eau, suspendues dans l'eau et additionnées d'acide chlorhydrique. Par cette addition les aiguilles deviennent blanches. Ce produit, filtré et lavé, est facilement soluble dans l'alcool même à froid, difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude. Le produit, purifié par cristallisation de l'eau bouillante, représente des aiguilles blanches, fusibles à 141°; il se décompose en le chauffant au dessus de son point de fusion. Toutes ces propriétés concordent pour le bibromeparanitrophénol.

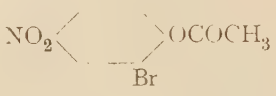
Un dosage d'azote donna le résultat suivant:

0,3320 g. de substance donnèrent: 13,5 cc. d'azote à 11,5° et 749,5 mm.



Calculé pour NO_2…OH:		trouvé:
N	4,72	4,75 %

En le chauffant avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium fondu pendant quelques heures à l'ébullition, on obtient son dérivé acétylique :



Celui-ci, comburé donna les chiffres suivants :

0,3814 g. de substance ont donné : 13,8 cc. d'azote, à 12°, et 745 mm.

Calculé pour $C_8H_5Br_2NO_4$:		trouvé :
N	4,10	4,19 %

D'autre part, comme terme de comparaison, nous avons préparé le dérivé acétylique du bibromeparanitrobenzénol, obtenu par action du brome sur le paranitrobenzénol. Le dérivé acétylé ainsi obtenu est identique au produit que nous avions préparé.

L'acetylorthobibromeparanitrobenzénol représente de fines aiguilles blanches, brillantes, assez facilement solubles dans l'acide acétique glacial, le benzène, le toluène, le chloroforme, à chaud, difficilement à froid. Presqu'insolubles dans l'eau bouillante. Point de fusion : 178,5°. Il ne se forme pas par action du brome sur *l'acétylparanitrobenzénol.*

Ce dernier s'obtient facilement par action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium fondu sur le paranitrobenzénol ; cristallisé de l'alcool dilué, il forme des aiguilles plates. Point de fusion 81 — 82°. Facilement soluble dans l'alcool, le benzène, le toluène, le sulfure de carbone, l'éther, l'eau bouillante, etc. Il cristallise de l'eau bouillante en paillettes blanches.

Par cristallisation lente de l'alcool on obtient des gros cristaux, qui ont servis à la détermination cristallographique suivante :

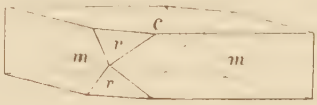
Les cristaux appartiennent au système orthorhombique. Proportion des axes : a : b : c = 0,9204 : 1 : 0,8826

Formes observées :

$$c = \{001\} = oP = p$$
$$m = \{110\} = \infty P = m$$
$$r = \{101\} = P\infty = a^1$$

On trouve aussi des cristaux qui ne sont composés que du prisme et de la base.

Les lignes d'extinction coïncident sur la base avec les diagonales, sur les faces du prisme elles sont parallèles au sens de la longueur.



Angles :		mesuré	calculé
m : m	= (110) : ($1\bar{1}0$)	= 85° 15′	—
c : r	= (001) : (101)	= 43° 48′	—
r : m	= (101) : (110)	= 50° 42′	50° 23′

Dosage d'azote :

0,5041 g. de substance donnèrent : 34,5 cc. d'azote, à 12°, et 745 mm.

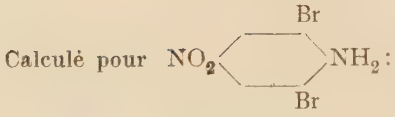
Calculé pour $NO_2C_6H_3OCOCH_3$: trouvé :

N	7,73	7,85 %

Il est très remarquable que le bibromeparanitrophénol soit volatil avec les vapeurs d'eau, tandis que le paranitrophénol ne l'est pas. C'est évidemment les deux atomes de brome, placés en ortho du groupe hydroxyle, qui provoquent cette volatibilité.

La partie insoluble, même après plusieurs traitements à la soude caustique diluée à chaud (voir plus haut), contient encore deux produits, l'un facilement, l'autre difficilement soluble dans l'alcool. Le produit difficilement soluble dans l'alcool, cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 204°, ressemblant beaucoup à la bibromeparanitraniline. Un dosage d'azote donna le résultat suivant :

0,2177 g. de substance ont donné : 17,2 cc. d'azote, à 11,5°, et 734,5 mm.

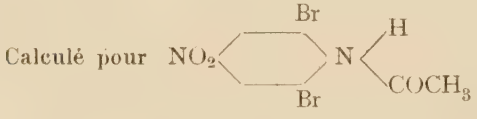


Calculé pour		trouvé:
N	9,45	9,19 %

En chauffant ce produit pendant plusieurs heures avec l'anhydride acétique à l'ébullition, on obtient le dérivé acétylique correspondant. L'analyse de ce dernier donna le résultat suivant:

I. 0,1706 g. de substance donnèrent: 10,9 cc. d'azote, à 10°, et 746,2 mm.

II. 0,2611 g. de substance donnèrent: 0,2806 g. de bromure d'argent.



Calculé pour		trouvé: I.	II.
N	8,28	8,09	—
Br	47,33	—	46,99 %

Nous avons aussi préparé le dérivé acétylique de la bibromeparanitraniline (obtenue en bromant la paranitraniline). La comparaison des deux produits montra qu'ils étaient identiques.

Cristallisée de l'alcool, *l'acétylorthobibromeparanitraniline* représente des aiguilles de plusieurs centimètres de longueur. Elles sont difficilement solubles dans l'eau bouillante et en cristallisent en prismes courts. Peu solubles dans l'alcool à froid, assez à chaud. Le point de fusion est à 135°.

Détermination cristallographique des cristaux obtenus par cristallisation lente de l'alcool:

Type: clinorhombique.

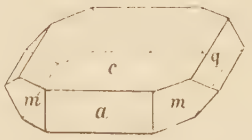
Proportion des axes:

$$a : b : c = 0{,}8161 : 1 : 0{,}9500$$

Angle $\beta = 71^0\ 0'$

Formes observées:

c = {001} = oP = p
a = {100} = ∞P∞ = h^1
m = {110} = ∞P = m
q = {011} = mP∞ = a^1

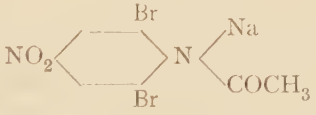


Les lignes d'extinction sur la base sont parallèles aux arêtes de l'orthopinacoïde.

Angles:		mesuré	calculé
c : a	= (001) : (100) =	71° 0′	—
q : c	= (011) : (001) =	44° 40′	—
a : m	= (100) : (110) =	37° 39′	—
a : q	= (100) : (011) =	77° 0′	76° 37′
c : m	= (001) : (110) =	76° 30′	75° 4′

Les cristaux sont allongés dans le sens de l'axe b.

En chauffant légèrement l'acétylbibromeparanitraniline avec de la soude caustique diluée, elle s'y dissout, sans doute en formant le sel de sodium:



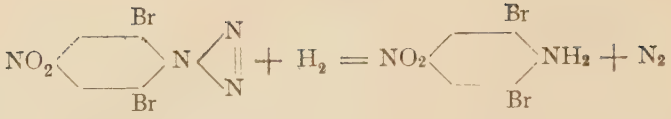
En chauffant à une température plus élevée et en employant de la soude caustique concentrée, le dérivé acétylé est saponifié, il se sépare la base libre.

L'acétylbinitraniline 1 . 2 . 4 se comporte de la même façon.

Le produit fusible à 204° est donc certainement la bibromeparanitraniline.

Nous trouvons ici la même particularité que dans le cas du bibromenitrophénol: La paranitraniline devient volatile avec les vapeurs d'eau par substitution des deux atomes d'hydrogène, vis-à-vis du groupe amino, par le brome.

La formation de bibromeparanitraniline pendant la saponification, prouve qu'une partie de la bibromeparanitrodiazobenzèneimide doit être réduite d'après l'équation:



Pendant la saponification il y a en effet dégagement d'azote.

Les eaux-mères alcooliques des cristallisations de la bibrome-paranitraniline contiennent enfin un troisième produit, facilement soluble dans l'alcool. On l'isole par concentration des eaux-mères et addition d'eau. Il cristallise en paillettes presqu'incolores et fond de 110 à 115°. Il est insoluble dans les alcalis et les acides; très facilement soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Il brûle sans laisser de résidu, contient du brome et de l'azote.

0,1302 g. de substance donnèrent: 11,2 cc. d'azote, à 11,0°, et 746 mm. ce qui correspond à 10,06 % d'azote.

La constitution de ce produit n'a pas pu être établie, faute de substance.

Le goudron, restant après la distillation à la vapeur d'eau doit sûrement encore contenir de petites quantités des trois produits qui viennent d'être étudiés, car au moment, où la distillation fut interrompue, il passaient toujours encore de très petites quantités de substance. Le goudron a ensuite été filtré, pulvérisé et extrait plusieurs jours à l'alcool bouillant. Les extractions alcooliques sont fortement colorées en brun, elles furent réunies et concentrées. Par addition d'eau et refroidissement, il se sépare une masse brune, qui est purifiée par cristallisation de l'alcool avec addition de noir animal. On obtient ainsi, après des cristallisations répétées, des aiguilles jaunes, plates, fusibles à 155 — 156° en brunissant. Le produit est soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides.

Un dosage d'azote du produit pas encore complètement pur donna les chiffres suivants:

0,1488 g. de substance donnèrent: 7,8 cc. d'azote, à 11°, et 746 mm, ce qui correspond à 6,12 % d'azote.

Le tetrabromeazoxyphénol:

en demande 5,11 %. Le produit analysé contenait sans doute encore des produits volatils, plus riches en azote que le tetrabromeazoxyphénol, de sorte qu'on peut admettre, que le produit fusible à 155 — 156° est en réalité le tetrabromeazoxyphénol.

Le produit n'a pas pu être étudié plus en détail, faute de substance.

Malgré ces réactions secondaires on peut donc arriver, comme on l'a vu plus haut, à un rendement en acide azothydrique, peu éloigné de la théorie.

Métanitrodiazobenzèneimide.

Cette azoïmide se prépare de la même façon que la paranitrodiazobenzèneimide.

La diazotation de la métanitraniline se fait le mieux de la façon suivante. On dissout une molécule de métanitraniline[1]) dans 3 — 4 molécules d'acide sulfurique dilué. La solution chaude est filtrée de quelques impuretés et refroidie. Il se sépare un peu de sulfate de métanitraniline. On diazote ensuite comme d'habitude. Le sulfate de métanitraniline passe peu à peu en solution. En même temps il se sépare un précipité volumineux jaune-clair. Ce produit n'est pas, comme nous le croyons d'abord, le dérivé diazoamidé de la métanitraniline; chauffé avec les acides il ne dégage pas d'azote. Il est soluble dans l'eau bouillante et en cristallise en aiguilles soyeuses blanches. Il peut être distillé avec les vapeurs d'eau. Son point de fusion est situé à 94°; il fond sous l'eau.

[1]) Nous avons employé pour nos essais le produit commercial (Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning à Höchst s./M.) recristallisé de l'eau bouillante.

Le diazoamido de la métanitraniline fond seulement à 194°. Le rendement en ce produit accessoire est cependant assez faible. Voici quelques résultats :

métanitraniline	*acide sulfurique*	*produit accessoire:*
6,9 gr.	2 molécules	0,7 gr.
6,9 »	2 »	0,8 »
13,8 »	4 »	1,2 »
6,9 »	6 »	0,6 »
28,0 »	8 »	1,8 »

Le rendement ne diminue donc que très peu en employant plus d'acide sulfurique que la quantité théorique. La constitution de ce produit accessoire n'est pas encore établie avec certitude.

La solution diazotée et filtrée et additionnée de la quantité théorique de brome en solution dans le bromure de potassium.

Le perbromure qui se sépare par cette addition est jaune. On procède ensuite de la même façon qu'il a été indiqué pour la paranitrodiazobenzèneimide.

Le perbromure, introduit dans l'ammoniaque, devient gris. L'azoïmide filtrée, lavée est ensuite purifiée par distillation à la vapeur d'eau. Elle passe blanche. On la cristallise de l'alcool dilué et l'obtient de cette façon en très longues aiguilles, fusibles à 55°, facilement solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther, le sulfure de carbone et la plupart des dissolvants. Isolubles dans l'eau. Le produit distillé et recristallisé est entièrement blanc, mais devient rapidement jaune à la lumière.

Dosage d'azote :

0,2638 g. de substance donnèrent: 77,6 cc. d'azote, à 13°, et 744,9 mm.

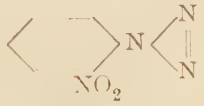
Calculé pour $C_6H_4N_4O_2$:	trouvé:
N 34,14	34,05 %

Action de la potasse alcoolique:

L'azoïmide se dissout facilement dans la potasse alcoolique, mais elle n'est pas saponifiée. Malgré l'emploi de potasse alcoolique très concentrée nous n'avons pu obtenir de trace d'acide azot-

hydrique. Même résultat négatif en travaillant en tube scellé à 140°—150° et avec une potasse alcoolique de la concentration 1 : 2,5.

Orthonitrodiazobenzèneimide.



La préparation de ce produit est la même que celle de la métanitrodiazobenzèneimide.

Remarquons cependant que pour précipiter complètement le perbromure de la solution du dérivé diazoïque, il faut y ajouter au moins deux fois et demie la quantité théorique de brome. En ajoutant du brome à la solution diazotée, il se forme au premier moment un trouble jaune, qui disparaît de nouveau et peu de temps après, surtout en remuant, il se sépare un précipité rouge cristallin (paillettes) et même quand la solution sent fortement le brome, il se séparent encore, par addition de celui-ci, toujours de petites portions de perbromure cristallin.

Le rendement en azoïmide brute est assez bon. En partant de 28 g. d'orthonitraniline on en obtient 30 g., tandis que la théorie en demande 32,8 gr. Le produit brut fond à 48°.

Un dosage d'azote du produit *brut* (séché sur des plaques poreuses) donna les chiffres suivants :

0,1570 g. de substance donnèrent : 45,9 cc. d'azote, à 16°, et 744,3 mm.

Calculé pour $C_6H_4N_4O_2$:	trouvé :
N 34,14	33,35 %

L'orthonitrodiazobenzèneimide ne peut pas être purifiée comme les azoïmides décrites jusqu'ici, par distillation à la vapeur d'eau. Elle se décompose pendant cette opération, on observe un dégagement de gaz dans le ballon. Il distille ensuite un produit blanc qui contient beaucoup moins d'azote que l'azoïmide (24,5 %) et fond plus haut, à 65 — 67°. Ce produit est insoluble dans la soude diluée, soluble dans l'eau chaude et l'acide chlorhydrique dilué. De cette dernière solution la soude caustique le reprécipite.

Pour purifier l'azoïmide brute, on la cristallise du benzène alcoolique ou de l'alcool dilué. Il faut avoir soin en la dissolvant qu'elle soit dissoute avant de fondre. D'un mélange de benzène et d'alcool, elle cristallise en larges aiguilles jaune-clair. Ces cristaux ne peuvent pas être conservés. Ils deviennent facilement électriques par friction et tombent alors en poussière. Le produit pur fond à 51 — 52°. En chauffant la masse fondue à 75 — 80°, le produit se décompose avec dégagement de gaz, en donnant le produit de décomposition mentionné plus haut. Ce fait explique, pourquoi il est impossible de distiller l'orthonitrodiazobenzèneimide avec les vapeurs d'eau.

L'analyse du produit pur conduit au résultat suivant:

I. Produit cristallisé de l'alcool dilué, point de fusion 51°.

0,1255 g. de substance donnèrent: 38,6 cc. d'azote, à 20,5°, et 738 mm.

II. Produit cristallisé d'un mélange de benzène et d'alcool, point de fusion 51 — 52°.

0,1602 g. de substance donnèrent: 50,3 cc. d'azote, à 22°, et 738 mm.

Calculé pour $C_6H_4N_4O_2$:	trouvé:	
	I.	II.
N 34,14	34,30	34,15 %

Par *action de la potasse alcoolique*, l'orthonitrodiazobenzèneimide est scindée avec formation d'acide azothydrique. Le rendement est mauvais. En employant l'azoïmide brute, on obtient un rendement de 10 — 15 %. L'azoïmide pure ne fournit pas plus que 30 %. Il se passent ici des réactions secondaires analogues à celles observées dans le cas de la paranitrodiazobenzèneimide.

L'orthonitrophénol n'a pu être isolé.

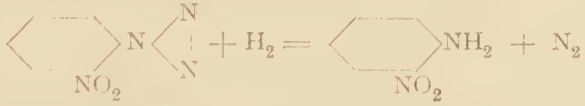
En distillant l'acide azothydrique, il passe en même temps de l'orthonitraniline. Il y a donc ici aussi une réduction de l'azoïmide à l'état d'amine, avec dégagement de gaz (azote).

Nous avons fait l'essai suivant pour mesurer l'azote dégagé: 10 g. d'azoïmide recristallisée une fois de l'alcool, furent dissouts dans 10 gr. d'alcool; la solution chaude fut introduite

dans la solution bouillante de 10 g. de potasse caustique dans 90 gr. d'alcool. L'appareil était le même que pour l'essai analogue fait avec la paranitrodiazobenzèneimide. L'azote a été recueilli et mesuré; son volume était de 840 cc. à 13° et 739,5 mm. de pression barométrique.

Après avoir chauffé pendant 40 heures, le rendement en acide azothydrique était de 12,9 %.

Des 840 cc. de gaz recueilli on a à retrancher 13 cc., volume de la solution alcoolique chaude de l'azoïmide; il restent donc 827 cc. à 13° et 739,5 mm. ce qui correspond à 0,0513 g. d'azote. Ces 0,0513 g. d'azote correspondent à 5,5 g. d'orthonitrodiazobenzèneimide, d'après l'équation suivante:



D'après le rendement en acide azothydrique, il n'y a que 1,29 gr. d'azoïmide qui sont saponifiés normalement.

Donc, par action de la potasse caustique sur l'orthonitrodiazobenzèneimide, dans les conditions indiquées ci-dessus,

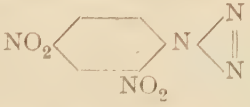
55 % d'azoïmide sont réduits à l'état d'orthonitraniline avec dégagement d'azote,

13 % d'azoïmide sont saponifiés en donnant de l'acide azothydrique, et 32 % d'azoïmide subissent une autre décomposition.

Le goudron restant après la distillation de l'acide azothydrique, a été pulvérisé et distillé avec les vapeurs d'eau; il passe l'orthonitraniline formée. Puis le goudron a été extrait à l'alcool bouillant.

Les extractions réunies fournissent des aiguilles jaunes, fusibles à 98°, insolubles dans la soude caustique diluée. La petite quantité du produit pur obtenu ne permit pas d'en faire l'analyse.

Binitrodiazobenzèneimide.

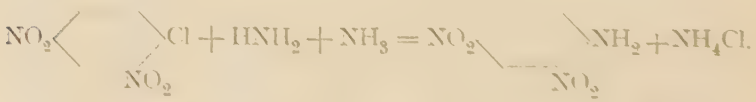


La préparation de cette azoïmide est analogue à celle des précédentes.

La binitraniline qui sert comme produit de départ se prépare de la façon suivante :

L'aniline est transformée en chlorobenzène d'après la réaction de M. Sandmeyer. Le benzène chloré est ensuite binitré au moyen d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré ou mieux encore fumant, contenant 10 — 15 % d'anhydride sulfurique libre. On introduit le chlorobenzène peu à peu dans une fois et demie, à deux fois la quantité théorique de ce mélange et on chauffe ensuite au bain-marie en remuant de temps en temps jusqu'à ce qu'un échantillon, versé sur de la glace devienne solide et que cristallisé de l'alcool, il ait le point de fusion du binitrochlorobenzène. La nitration est terminée au bout de quelques heures. En n'employant que juste la quantité théorique du mélange sulfonitrique, elle demande plusieurs jours. Après nitration complète, on verse dans l'eau glacée. Le binitrochlorobenzène se sépare d'abord à moitié fondu, mais se prend après quelque temps. On filtre ensuite et on lave à l'eau. Pour enlever tout l'acide, surtout l'acide nitreux qui est difficile à enlever avec l'eau froide, on fait bien de chauffer le binitrochlorobenzène avec de l'eau. Le produit ainsi lavé est alors recristallisé de l'alcool. On obtient de gros cristaux blancs, fusibles à 51°. Le rendement est théorique. Le benzène chlorobinitré doit être manié avec précautions. Il produit sur la peau des ampoules désagréables.

La transformation du binitrochlorobenzène en binitraniline s'effectue par action de l'ammoniaque :



On chauffe sous pression avec un excès d'ammoniaque alcoolique. Une transformation partielle du binitrochlorobenzène a déjà lieu à température ordinaire et en chauffant au bain-marie en vase ouvert. La réaction effectuée, la binitraniline se sépare du liquide alcoolique par refroidissement en beaux cristaux jaunes. On retire encore une petite quantité en évaporant les eaux-mères. Le produit obtenu ainsi doit encore être traité par l'eau bouillante pour le débarasser du chlorure d'ammonium formé dans la réaction.

Après ce traitement il montre généralement le point de fusion juste: 182°. Le rendement en binitraniline est théorique.

Pour la diazotation de la binitraniline il y a la même remarque à faire que pour la bibromeparanitraniline. En se servant du procédé habituel de diazotation, il reste toujours une grande partie de la base inaltérée.

Nous avons donc employé le procédé de diazotation dans l'acide sulfurique concentré, indiqué aussi pour la bibromeparanitraniline.

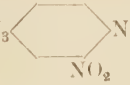
On dissout une partie de binitraniline dans cinq parties d'acide sulfurique concentré; dans la solution, refroidie au moyen d'un mélange réfrigérent, on introduit lentement un excès de nitrite solide, finement pulvérisé. Après quelques jours, la diazotation est presque terminée. On verse ensuite sur la glace en remuant bien. Il se sépare encore un peu de binitraniline qui passe peu à peu en solution. D'après ce procédé on arrive dans la plupart des cas à diazoter complètement la binitraniline.

A la solution filtrée du diazo on ajoute ensuite la quantité nécessaire de brome pour former le perbromure. Celui-ci se sépare comme précipité rouge cristallin. Il faut ajouter un excès de brome pour avoir une précipitation complète du perbromure. La binitraniline se comporte donc comme l'orthonitraniline.[1])

Le perbromure est ensuite filtré, lavé et introduit dans une solution aqueuse d'ammoniaque, refroidie avec de la glace. Il change de couleur, devient brun rouge. L'azoïmide se sépare huileuse d'abord, mais devient solide au bout de quelques instants.

Avant d'employer le procédé de diazotation indiqué ci-dessus, nous nous sommes servis du moyen suivant pour diazoter la binitraniline:

---

[1]) Cette singularité semble être caractéristique pour toutes les amines nitrées en ortho. Nous l'avons aussi observée dans le cas de la nitrotoluidine fusible à 114°: CH_3  NH_2, qui diazotée, ne sépare presque pas de perbromure, en ajoutant la quantité théorique de brome.

La base finement divisée est dissoute dans un mélange d'une partie d'acide sulfurique et de deux parties d'acide acétique glacial. Pour 9,2 gr. de binitraniline nous avons pris 50 g. d'acide sulfurique concentré et 100 g. d'acide acétique glacial. Cette solution a été refroidie et additionnée de glace en remuant bien. Par cette addition, la binitraniline se sépare finement divisée. On ajoute ensuite peu à peu 3,7 g. de nitrite de sodium en solution aqueuse et on laisse à froid pendant trois heures. Puis on filtre de la binitraniline inaltérée (environ un gramme sur 9,2 g. de la base employée). La liqueur filtrée, additionnée de la quantité *théorique* de brome en solution dans le bromure de potassium, (pour 9,2 gr. de binitraniline, 8 g. de brome), sépare peu de précipité de perbromure. Celui-ci a été transformé en diazoïmide comme d'habitude. On obtient 2 — 3 gr. d'azoïmide brute.

Les eaux-mères du perbromure ont été conservées. Elles séparent au bout de quelques heures un précipité rouge, ressemblant au perbromure. Après environ 24 heures ce produit a été filtré. Un échantillon, introduit dans l'ammoniaque ne change pas d'aspect, il n'y a pas de réaction. Ce produit n'est donc pas le perbromure. On en obtient en moyenne 4,5 gr. Il cristallise très bien de l'alcool dilué en aiguilles rouges, fusibles à 68°.

Un autre essai a été fait comme suit:

La solution de 18,3 g. de binitraniline dans un mélange de 120 g. d'acide sulfurique concentré et 120 g. d'acide acétique glacial a été ajouté de glace et d'eau en remuant bien. Nous avons ajouté ensuite très lentement à une temperature de 4 — 7° la quantité nécessaire de nitrite de sodium en remuant bien. Le nitrite a été ajouté en solution aqueuse. Environ une heure après l'addition du nitrite, tout était dissout. La solution a été filtrée de quelques impuretés. La liqueur filtrée, additionnée de 16 g. de brome (quantité théorique) en solution dans le bromure de potassium, sépare le perbromure. Celui-ci fournit 10 g. d'azoïmide.

Les eaux-mères du perbromure séparent encore du perbromure par addition de brome. Elles ont été conservées sans addition de brome. Après quelques instants, en remuant il y a fort dégagement de gaz, et il se sépare une huile rouge, qui devient solide

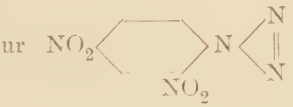
dans un mélange réfrigérant: cristaux rouges. Obtenu 11 gr. de ce produit. Il est identique avec celui obtenu dans le premier essai. Il contient du brome, de l'azote et brûle sans laisser de résidu; cristallise de la benzine en gros cristaux couleur grènat.

La binitrodiazobenzèneimide brute représente une poudre brune, point de fusion 50°. Elle ne peut pas être conservée. Après quelques jours elle se décompose en fondant et avec dégagement de gaz. Ce dégagement de gaz cesse au bout de quelques jours et le produit redevient solide. Le produit de décomposition cristallise de l'alcool dilué en grosses aiguilles pointues; il fond à 68° et se décompose à 280° avec dégagement de gaz. Il contient beaucoup moins d'azote que l'azoïmide:

L'analyse donna les résultats suivants:

I. 0,1225 g. de substance donnèrent: 22,8 cc. d'azote, à 13°, et 748 mm.

II. 0,1606 g. de substance donnèrent: 30,2 cc. d'azote, à 16°, et 744,4 mm.

Calculé pour  trouvé:

		I.	II.
N	33,49	21,60	21,45 %

Ce produit de décomposition doit avoir une constitution analogue à celle du produit obtenu par décomposition de l'orthonitrodiazobenzèneimide. Cette décomposition a l'air d'être générale pour toutes les azoïmides nitrées en ortho.

La binitrodiazobenzèneimide décomposée produit, comme le binitrochlorobenzène, des ampoules douloureuses sur la peau.

Malgré les essais répétés, nous n'avons pas réussi à cristalliser la binitrodiazobenzèneimide brute. Elle se décompose trop facilement.

Une analyse du produit brut, séché sur des plaques poreuses, donna le résultat suivant:

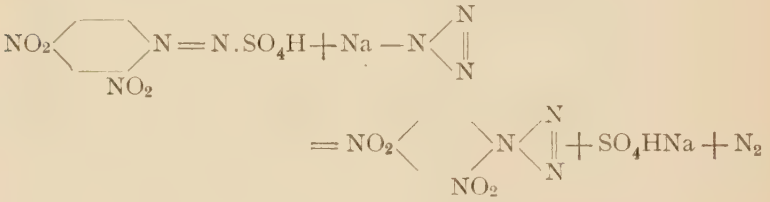
0,1514 g. de substance donnèrent: 42,6 cc. d'azote, à 16°, et 740 mm.

Calculé pour $C_6H_3N_5O_4$:	trouvé:
N 33,49	31,93 %

Il est probable que le produit analysé contenait déjà un peu d'azoïmide décomposée.

Nous nous sommes procuré indirectement de la binitrodiazobenzèneimide pure et cristallisée, de la façon suivante:

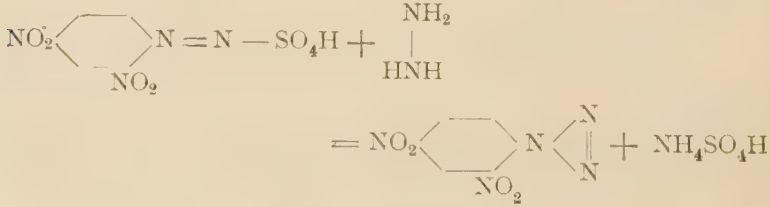
3,7 g. de binitraniline sont diazotés comme il a été indiqué plus haut (en solution dans l'acide sulfurique concentré); à la solution filtrée, acide, du dérivé diazoïque, on ajoute la solution aqueuse de 1,3 g. d'azoture de sodium; il y a immédiatement dégagement d'azote et la binitrodiazobenzèneimide se sépare comme précipité blanc. La réaction se passe d'après l'équation suivante:



Le rendement en azoïmide d'après ce procédé est très bon. On cristallise l'azoïmide de l'alcool dilué.

Un autre mode de préparation de la binitrodiazobenzèneimide pure est le suivant:

On diazote la binitraniline; la solution diazotée, filtrée est ajoutée à une solution d'hydrazine, contenant une quantité suffisante d'acétate de sodium pour neutraliser l'excès d'acide de la solution du dérivé diazoïque. La binitrodiazobenzèneimide se sépare comme précipité volumineux blanc. Le rendement est théorique. La réaction se passe d'après l'équation suivante:

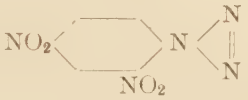


La binitrodiazobenzèneimide pure, cristallisée de l'alcool représente des aiguilles blanches, facilement solubles dans la plupart des dissolvants, insolubles dans l'eau. Point de fusion: 65° avec dégagement de gaz. La diazoïmide pure peut très bien être conservée.

L'analyse donna les résultats suivants:

I. 0,1035 g. de substance donnèrent: 31,5 cc. d'azote, à 24°, et 744 mm.

II. 0,0799 g. de substance donnèrent: 23,0 cc. d'azote, à 13°, et 780 mm.

Calculé pour  : trouvé :

		I.	II.
N	33,49	33,39	33,50 %

Action de la potasse alcoolique sur la binitrodiazobenzèneimide 1.2.4:

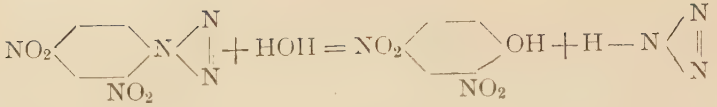
Ainsi qu'il a été dit dans l'introduction, la binitrodiazobenzèneimide fournit de l'acide azothydrique par action de la potasse alcoolique.

Le rendement en acide azothydrique en employant parties égales de potasse caustique et d'azoïmide brute, 10 parties d'alcool et en chauffant trois heures au bain-marie, est de 50 à 55 % de la quantité théorique. En faisant varier la concentration ou le temps de réaction, on n'arrive pas à un meilleur résultat.

Sans doute qu'il se passe ici aussi des réactions secondaires comme dans les cas précédents. De plus l'azoïmide brute employée était probablement déjà décomposée en petite partie.

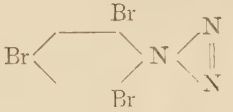
Le résidu de distillation de l'acide azothydrique, filtré, laisse sur le filtre un goudron solide; de la liqueur filtrée cristallise par refroidissement le binitrophénol 1.2.4, formé dans la réaction. Le goudron, extrait à la soude caustique diluée fournit encore de petites quantités de binitrophénol.

A juger d'après le rendement en binitrophénol, la réaction doit se passer en plus grande partie comme suit:



C'est donc un des rares cas, dans lesquels la saponification des azoïmides, en donnant de l'acide azothydrique, est normale.

Tibromediazobenzèneimide.



La tribromeaniline se diazote assez bien comme suit :

On dissout la base dans environ 5 parties d'acide sulfurique concentré en chauffant légèrement. On verse ensuite la solution refroidie sur de la glace. Il se sépare une grande partie de tribromeaniline à l'état finement divisé. On fait arriver peu à peu dans le liquide la quantité de solution de nitrite de sodium nécessaire pour la diazotation. Celle-ci se fait à environ + 6 à + 8°. Après une heure la base est complètement diazotée. On filtre. Le perbromure se sépare par addition de brome à la solution filtrée. Il est jaune. L'azoïmide qu'on obtient par action de l'ammoniaque est jaunâtre. Elle est facilement volatile avec les vapeurs d'eau. Après recristallisation elle fond à 75°. Aiguilles blanches, facilement solubles dans la plupart des dissolvants ; insolubles dans l'eau.

Action de la potasse alcoolique :

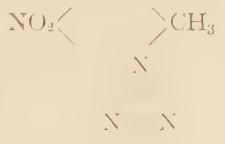
L'azoïmide se dissout en brun rougeâtre dans la potasse alcoolique. En chauffant une partie d'azoïmide avec une partie et demie de potasse caustique, en solution dans dix parties d'alcool pendant 100 heures, on obtient un rendement en acide azothydrique de 25 % de la quantité théorique.

Le reste de la diazoïmide est réduit à l'état de tribromeaniline. En distillant, après acidification, l'acide azothydrique formé, la base régénérée distille en même temps. Le produit distillé fond à 118°.

Au lieu de diazoter la tribromeaniline comme il a été indiqué plus haut, on peut aussi opérer en solution dans l'acide sulfurique concentré. On dissout la tribromeaniline dans 5 parties d'acide sulfurique concentré. Il est très curieux, qu'en introduisant le nitrite solide dans la solution de la tribromeaniline dans l'acide sulfurique concentré, celle-ci se colore en bleu-violet foncé. Cette coloration change après quelques heures et devient brun-clair. En versant après, la diazotation terminée, dans l'eau, cette coloration disparaît et la solution contient le sulfate de tribromediazobenzène.

Cette méthode de diazotation est bonne aussi.

Azoïmidonitrométhylbenzène 1 . 2 . 4.
(Paranitroorthotoluèneazoïmide)



La nitrotoluidine (fusible à 107 °) qui sert à préparer cette azoïmide a été obtenue par nitration de l'orthotoluidine en dix parties d'acide sulfurique concentré, d'après M. M. Noelting et Collin.[1])

L'azoïmide se prépare de la façon indiquée pour les autres azoïmides.

Le perbromure est jaune.

L'azoïmide, qui a été purifiée par distillation avec les vapeurs d'eau et cristallisation de l'alcool dilué, représente des aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 68 °. Facilement soluble dans l'alcool.

Un dosage d'azote donna les chiffres suivants:

0,1204 g. de substance ont donné: 33,6 cc. d'azote, à 17 °, et 745,8 mm.

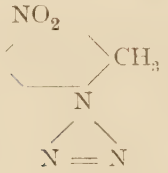
Calculé pour $C_7H_6N_4O_2$:	trouvé:
N 31,46	31,57 %

Cette azoïmide ne se saponifie *pas* par action de la potasse alcoolique.

[1]) Berichte 17, 263.

Azoïmidonitrométhylbenzène 1 . 2 . 5.

(Métanitroorthodoluèneazoïmide)



Nous sommes partis pour la préparation de ce produit, de la nitrotoluidine fusible à 129°; celle-ci a été préparée en introduisant l'acétoorthotoluidine dans l'acide nitrique fumant et en saponifiant l'acétonitrotoluidine ainsi formée.[1])

Le perbromure correspondant est jaune foncé.

L'azoïmide purifiée par distillation à la vapeur d'eau et recristallisation de l'alcool dilué, représente des aiguilles blanches, fusibles à 73°.

Un dosage d'azote conduit au résultat suivant:

0,1532 g. de substance donnèrent: 42,4 cc. d'azote, à 14°, et 743 mm.

Calculé pour $C_7H_6N_4O_2$:		trouvé:
N	31,46	31,70%

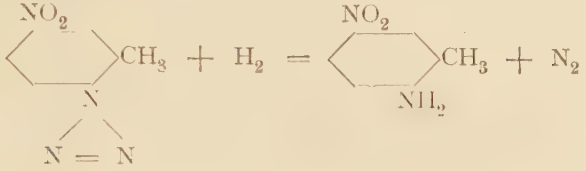
Action de la potasse alcoolique:

En introduisant la métanitroorthotoluèneazoïmide dans de la potasse alcoolique elle s'y dissout avec coloration rouge; en chauffant, cette coloration devient brune. En même temps on observe un dégagement d'azote. Le dégagement cesse au bout de deux à trois heures, mais le liquide contient encore de l'azoïmide inaltérée. Parmi les produits de réaction on trouve l'acide azothydrique.

Le rendement en ce dernier n'est cependant pas très bon; il ne dépasse jamais 30%. En employant de la potasse alcoolique d'une concentration de 1 : 10, la réaction est généralement terminée après 24 heures. L'acide azothydrique a été isolé comme d'habitude. Le résidu de distillation a été filtré. De la liqueur filtrée cristallisent par refroidissement des paillettes jaunes, bril-

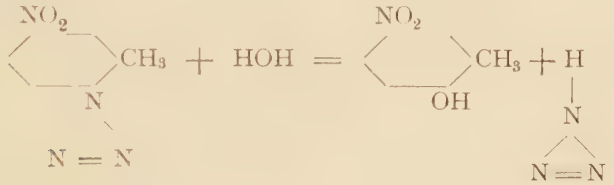
[1]) Beilstein, Kuhlberg, Annalen 158, p. 345.

lantes, fusibles à 120°. Ce produit est la nitrotoluidine formée dans la réaction:



Le goudron restant sur le filtre fournit encore de la base par extraction à l'eau bouillante.

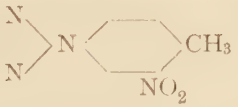
Le nitrocrésylol correspondant, qui devrait se former d'après la réaction suivante:



n'a pas pu être trouvé.

Azoïmidonitrométhylbenzène 1 . 4 . 2.

(Orthonitroparatoluèneazoïmide)



Cette azoïmide se prépare facilement en partant de la nitrotoluidine fusible à 78° (obtenue en nitrant la paratoluidine dans 20 parties d'acide sulfurique concentré.[1])

Le perbromure est jaune.

L'azoïmide distillée avec les vapeurs d'eau et recristallisée de l'alcool dilué, s'obtient sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 69—70°; facilement solubles dans l'alcool et la plupart des dissolvants usuels; insolubles dans l'eau.

Un dosage d'azote nous a donné le résultat suivant:

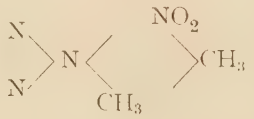
0,1226 g. de substance donnèrent: 34,9 cc. d'azote, à 21°, et 743,8 mm.

[1]) Noelting et Collin, Berichte 17, 263.

Calculé pour $C_7H_6N_4O_2$:	trouvé:
N 31,46	31,71 %

L'azoïmidonitrométhylbenzène 1 . 4 . 2 ne se saponifie *pas,* par action de la potasse alcoolique.

Azoïmidonitrodiméthylbenzène 1 . 3 . 4 . 6.
(*Métanitrométaxylèneazoïmide*)



Ce produit s'obtient d'après la méthode générale, en partant de la nitroxylidine fusible à 123°, qu'on prépare par nitration de la métaxylidine dans 10 parties d'acide sulfurique.[1])

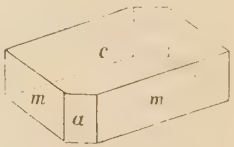
Les cristaux de la nitroxylidine appartiennent au système clinorhombique.

Ils sont composés de:

c = {001} = oP = p
a = {100} = ∞P∞ = h'
m = {110} = ∞P = m

Lignes d'éxtinction: sur la base c elles sont parallèles au diagonales; sur le prisme m, elles sont inclinées de 7° contre l'arête de c : m.

Eléments: a : b : c = 1,2453 : 1 : ?
β = 78° 51'



Angles mesurés:

	mesuré:	calculé:
a : c = (100) : (001)	78° 30'	78° 51'
m : a = (110) : (100)	50° 42'	
m : c = (110) : (011)	82° 58'	—

La base c est mate, les faces du prisme m sont reluisantes.

[1]) Noelting et Collin, Berichte 17, 265.

Le rayon, vibrant sur la base c parallèlement à l'axe b (d'après M. Fresnel) est brun-rouge, le rayon vibrant parallèlement à l'axe a est brun-jaune.

Le perbromure correspondant à cette nitroxylidine est jaune.

L'azoïmide cristallise de l'alcool en prismes jaunes. Le produit distillé est blanc; point de fusion 75°. Facilement soluble dans l'alcool.

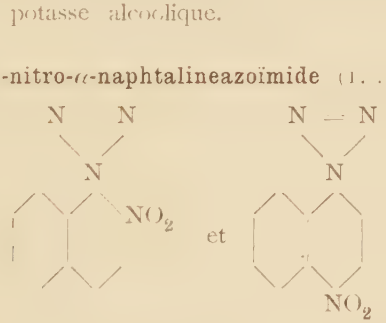
Un dosage d'azote donna le résultat suivant:

0,1148 g. de substance donnèrent: 30,2 cc. d'azote, à 23°, et 715 mm.

Calculé pour $C_8H_5N_4O_2$:	trouvé:
N 29,16	29,09 %

Comme il était à prévoir, cette azoïmide ne se saponifie *pas* par action de la potasse alcoolique.

β-nitro- et α-nitro-α-naphtalineazoïmide (1 . 2 et 1 . 4).



Ces produits n'ont pas été préparés à l'état de pureté. Nous avons seulement essayé l'action de la potasse alcoolique sur le mélange des deux, obtenu comme suit:

Le mélange de β- et de α-nitro-α-acétonaphtalide qu'on obtient en nitrant l'acétonaphtalide en solution acétique au moyen de l'acide nitrique fumant,[1]) a été saponifié par la potasse alcoolique. Les nitramines formées ont été isolées en versant dans beaucoup d'eau.

Le mélange des bases 1 . 2 et 1 . 4 obtenu ainsi a été transformé en azoïmides d'après le procédé habituel. Le perbromure est jaune-orange. L'azoïmide brute représente une masse brune, noirâtre.

[1]) Voir Andréoni et Biedermann, Berichte 6, 342.
Eug. Lellmann, Berichte 17, 109.
Liebermann, Annalen 183, 229—231.
Lellmann et Remy, Berichte 17, 796.

En l'introduisant dans la potasse alcoolique, elle se dissout avec une coloration verte; en chauffant, elle passe au violet et ensuite au brun.

Parmi les produits de réaction se trouve l'acide azothydrique.

En distillant l'acide azothydrique, il passe vers la fin un produit jaune, fusible à 128°. Celui-ci est le β-nitro-α-naphtol (1 . 2 nitronaphtol).

Le résidu de distillation du β-nitro-α-naphtol, filtré, sépare par refroidissement un produit jaune, fusible vers 160°, soluble en rouge dans les alcalis, et qui doit donc être l'α-nitro-αnaphtol. (1 . 4 nitronaphtol.)

A juger d'après la formation de ces deux nitronaphtols, les deux azoïmides doivent êtres scindées par la potasse alcoolique en donnant de l'acide azothydrique. Ce résultat était d'ailleurs à prévoir.

La scission paraît donc être normale.

Résumé.

Les nouveaux corps décrits dans le précédent travail sont les suivants :

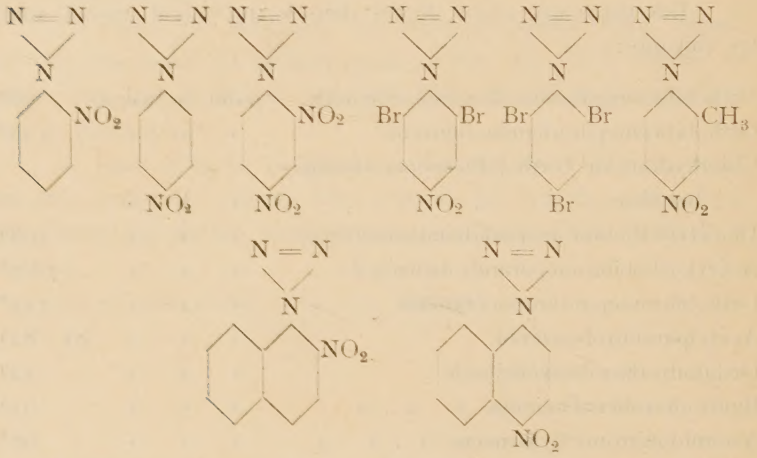
Orthobibromeparanitrodiazobenzèneimide	point	de	fusion	68°
Orthobibromeparadiaminobenzène	»	»	»	138°
Chlorhydrate de l'orthobibromeparadiaminobenzène	»	»	»	—
Diacétylorthobibromeparadiaminobenzène	»	»	»	108°
Acétylorthobibromeparanitrobenzénol	»	»	»	178,5°
Orthobibromeparanitroacétanilide	»	»	»	135°
Acétylparanitrobenzénol	»	»	»	81—82°
Orthonitrodiazobenzèneimide	»	»	»	52°
Binitrodiazobenzèneimide 1 . 2 . 4	»	»	»	65°
Azoïmidonitrométhylbenzène 1 . 2 . 4	»	»	»	68°
Azoïmidonitrométhylbenzène 1 . 2 . 5	»	»	»	73°
Azoïmidonitrométhylbenzène 1 . 4 . 2	»	»	»	70°
Azoïmidonitrodiméthylbenzène 1 . 3 . 4 . 6	»	»	»	75°

Les substances suivantes ont été déterminées cristallographiquement :

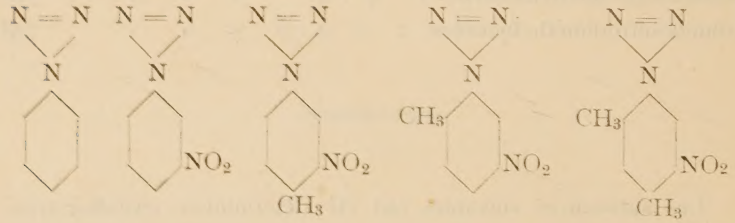
Diacétylorthobibromeparadiaminobenzène	orthorhombique.
Acétylparanitrobenzénol	orthorhombique.
Orthobibromeparanitroacétanilide	clinorhombique.
Aminonitrodiméthylbenzène (Nitrométaxylidine) 1 . 3 . 4 . 6	»

Conclusions.

Par action de la potasse alcoolique sur les azoïmides aromatiques, les suivantes sont saponifiées en fournissant de l'acide azothydrique :



tandis que les suivantes ne se saponifient pas :



C'est à dire :

Il n'y a que les azoïmides nitrées on ortho et en para qui par action de la potasse alcoolique fournissent de l'acide azothydrique ; les azoïmides nitrées en méta ne se saponifient pas.

La tribromediazobenzèneimide se saponifie aussi en partie.